

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 384.



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1911.

Inhaltsanzeige des 384. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mitteilung aus dem chemischen Institut des physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.:	
Freund, Martin, und Otto Kupfer, Über isomere Bi-hydrocotarnine, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen	1
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe:	
Staudinger, H., und N. Kon, Zur Kenntnis der Ketene. [Fünfte Abhandlung.] Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls	38
Hantzsch, A., Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz	135

Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Gießen (Prof. Naumann):	
Beschke, Erich, Über eine Synthese des Chrysens. Mitbearbeitet von Mariam Winograd-Finkel und Georg Köhres	143
Derselbe, Über das 2,8- oder amphi-Chrysenchinon. Mitbearbeitet von Franz Diehm	173
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:	
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CVII.]	193

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München:	Seite
Baeyer, Adolf, und Jean Piccard, Untersuchung über das Dimethylpyron. [Erste Abhandlung.]	208
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin:	
Fischer, Emil, und Karl Freudenberg, Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. V.	225

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität in Syracuse, N. Y., U. S. A.:	
Brunel, R. F., Zum Verlauf der intramolekularen Um- lagerung zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid, und zur Kenntnis der dabei ins Spiel kommenden kataly- tischen Wirkungen	245
Bamberger, Eug., und Louis Blangey, Über die Einwir- kung von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylo- und Toluchinon. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Chinole).	272
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel:	
Arndt, F., Über aromatische Isothioharnstoffe und ihre Umwandlung in aromatische Orthothiokohlensäureester	322
Berichtigung zu Stärkeviscose (H. Ost).	351
Berichtigungen	352
Sachregister	353
Formelregister	365
Autorenregister	391

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

384. Band.

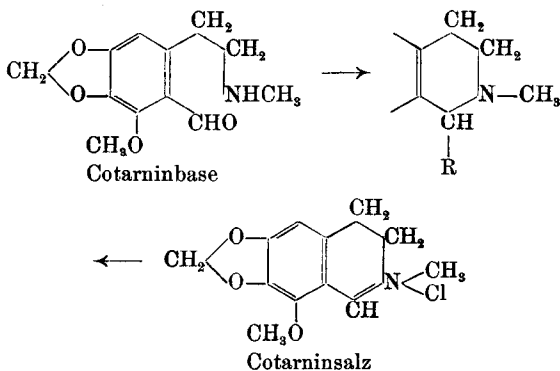
Über isomere Bihydrocotarnine, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen;

von *Martin Freund* und *Otto Kupfer*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut des physikalischen Vereins
und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

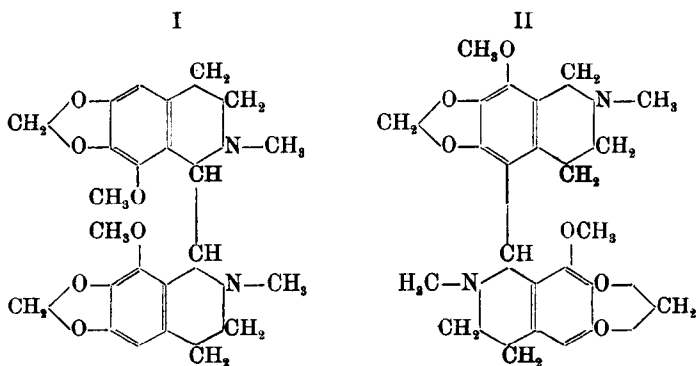
(Eingelaufen am 26. Juni 1911.)

Vor einigen Jahren gelangten Freund und Reitz¹⁾ durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cotarnin zu Derivaten des Hydrocotarnins, welche sich von diesem durch Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in die α -Stellung herleiten. Dieselben Derivate erhielten sie auch, als an Stelle der freien Cotarninbase deren Salze in Anwendung gebracht wurden.



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2231 (1906).

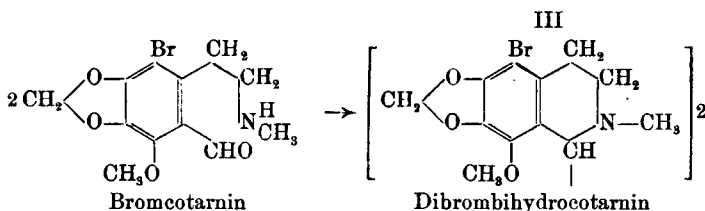
Bei dem Versuch, vermitteltst einer aus Äthylenbromid, Magnesium und Äther bereiteten Lösung zwei Hydrocotarninmoleküle durch den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zu verknüpfen, ergab sich, daß die Grignardlösung lediglich eine reduzierende Wirkung ausübt und das Cotarnin in eine Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ verwandelt wird. Die Entstehung derselben wurde auf eine der Pinakonbildung analoge Reaktion zurückgeführt und der Substanz demzufolge die aus zwei gleichen Hälften bestehende Formel I und der Name „Dihydrocotarnin“ zugeschrieben, welchen wir in „Bi-hydrocotarnin“ umzuändern vorschlagen.



Die Frage, ob diese Formel in der Tat die richtige ist und nicht vielleicht durch eine andere, wie z. B. die unsymmetrische Formel II zu ersetzen ist, ist bereits von Freund und Lederer¹⁾ aufgeworfen worden. Zur Prüfung dieser Annahme wurde einerseits das Verhalten des Bi-hydrocotarnins gegen Brom, andererseits die Einwirkung von Äthylenbromidmagnesium auf Bromcotarnin untersucht. Wie bekannt, wird das einzige im Benzolkern des Cotarnins und Hydrocotarnins noch vorhandene freie Wasserstoffatom leicht durch Brom substituiert unter Bildung von Bromcotarnin bzw. Bromhydrocotarnin.

¹⁾ Vgl. Karl Lederer: Einwirkung von Grignardlösungen auf basische Spaltungsprodukte der Alkaloide Hydrastin und Narkotin. Inaug.-Dissert. Gießen 1909.

Ganz analog verhält sich das Bihydrocotarnin, welches leicht in ein Dibromsubstitutionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{24}H_{26}Br_2N_2O_6$ übergeht.¹⁾ Eben dieselbe Verbindung entsteht nun auch aus Bromcotarnin und Äthylenbromidmagnesium, und dieses Verhalten erklärt sich nur, wenn man dem Bihydrocotarnin die symmetrische Formel I und dem Dibromderivat die Konstitution III zuschreibt.



Eine weitere Stütze für die Formel I bildet das von uns beobachtete Verhalten des Bihydrocotarnins bei der Oxydation. Wie das Hydrocotarnin und die in α -Stellung substituierten Derivate desselben, z. B. das Narkotin und das α -Benzylhydrocotarnin²⁾ bei der Oxydation je 1 Mol. Cotarnin liefern, so bilden sich aus Bihydrocotarnin 2 Mol. dieser Base, was nur bei der Annahme der Formel von Freund und Reitz verständlich ist.

¹⁾ Die freie Base schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 178; zur Analyse gelangte das Bromhydrat, welches sich aus Alkohol in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 233—234° abscheidet.

Analyse I ist mit einem aus Bromcotarnin, Analyse II mit einem aus Bihydrocotarnin dargestellten Präparat ausgeführt.

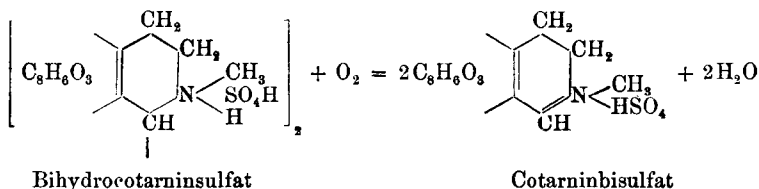
I. 0,1432 g gaben 0,2004 CO_2 und 0,0500 H_2O .

II. 0,1126 g „ 0,1576 CO_2 „ 0,0410 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{24}H_{26}Br_2N_2O_6 \cdot 2HBr$	I	II
C	37,89	38,16	38,17
H	3,68	3,44	3,35

Nähere Angaben finden sich in der schon zitierten Inaugural-Dissertation von Karl Lederer, S. 62ff. F.

²⁾ Vgl. Pyman, Journ. chem. Soc. 95, 738ff. (1908).



Nach dieser Formel besteht das Bihydrocotarnin aus zwei strukturell gleichartigen Hälften, deren jede ein asymmetrisches C-Atom enthält.

Wenn diese Formel richtig ist, so war die Bildung von Stereoisomeren bei der Synthese möglich. Freund und Reitz haben nur *eine* Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ mit dem Schmelzpt. $163-164^\circ$ erhalten. Wir haben die Reaktion nochmals studiert, und es ist in der Tat gelungen, das dabei entstehende Rohprodukt in zwei isomere Basen von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ zu zerlegen, die beide den Schmelzpt. $163-164^\circ$ zeigen, deren Mischprobe aber eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 20° aufweist und deren Salze bemerkenswerte Löslichkeitsunterschiede zeigen. So ist das Bromid des einen Körpers in absolutem Alkohol leicht und in Wasser schwer löslich, während das Bromid des Isomeren umgekehrt in Wasser leicht und in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Auch die Chlorhydrate, Jodhydrate und Fluorhydrate, die in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden, zeigen merkliche Löslichkeitsunterschiede. Am auffälligsten ist die Verschiedenheit der Bisulfate, von denen dasjenige der einen Base sehr schwer löslich ist und beim Anreiben mit verdünnter Schwefelsäure sofort in krystallinischem Zustande erhalten wird, während die isomere Verbindung sich in verdünnter Schwefelsäure löst, ohne daß eine Ausscheidung stattfindet.

Freund und Reitz haben das bei der Darstellung entstehende Roh-Bromhydrat durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und dabei nur das schwerer lösliche und in größerer Menge entstehende Isomere gewonnen

Betrachtet man die von Freund und Reitz aufgestellte Formel für die in großer Menge auftretende Base, deren Name: Dihydrocotarnin, wie schon erwähnt, in *Bihydrocotarnin* umgeändert werden soll, als erwiesen, so wäre jetzt die Frage zu diskutieren, ob der zweiten, in geringerer Menge gebildeten Base — dem Isobihydrocotarnin — die gleiche Strukturformel zuzuschreiben ist. Man wird geneigt sein, dies zu bejahen, wenn man berücksichtigt, daß letztere bei der Oxydation ebenfalls quantitativ Cotarnin liefert, daß sie sich auch sonst analog verhält und durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in die erstere umgelagert werden kann. Demzufolge wären beide Basen stereoisomer, und zwar repräsentiert die neu aufgefundene Verbindung eine labile, der von Freund und Reitz beschriebene Körper eine stabile Modifikation.

Bekanntlich sind bei Molekülen, die aus zwei strukturell gleichenden Hälften mit je einem asymmetrischen C-Atom bestehen, drei verschiedene Formen möglich, eine rechts-, eine linksdrehende und eine durch intramolekulare Kompensation optisch-inaktive. Bei cyclischen Verbindungen liegen die Verhältnisse ebenso wie bei Verbindungen mit offener Kette; die theoretisch mögliche Zahl von vier Stereoisomeren reduziert sich auf drei bei Symmetrie des Moleküls, ein Fall, der z. B. bei der Hexahydrophthalsäure realisiert ist.

In vorliegendem Falle sind die beiden asymmetrischen C-Atome auf zwei Ringsysteme verteilt, die untereinander strukturell identisch sind. Die Theorie ließ daher, ebenso wie bei der Weinsäure bzw. Hexahydrophthalsäure, drei Stereoisomere erwarten, eine optisch-inaktive Mesoform und zwei im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehende aktive Formen, deren molekulare Mischung eine Racemform ergeben müßte. Es war daher anzunehmen, daß von den beiden stereoisomeren Basen die eine die nicht spaltbare Mesoform, die andere die zerlegbare racemische Mischung

repräsentiere. Wir möchten schon hier erwähnen, daß sich diese Erwartung nicht erfüllt hat. Obgleich beide Basen mit Weinsäure aus Alkohol gut krystallisierende Salze liefern, ist es doch in keinem Fall gelungen, optisch-aktive Verbindungen zu erhalten. Versuche, die Spaltung mit anderen Säuren, wie z. B. Bromcamphersulfosäure, Chinasäure, Kodeinsulfosäure zu bewirken, waren ergebnislos, weil sich keine krystallisierenden Salze gewinnen ließen.

Wenn tatsächlich beide Isomere nicht spaltbare Formen repräsentieren, so läßt sich eine Erklärung dafür nur durch die Annahme geben, daß analog wie beim Coniin und Isoconiin der vorhandene Stickstoff an den sterischen Verhältnissen der Moleküle mit beteiligt ist. Die Diskussion dieser Annahme möchten wir aber an den Schluß verschieben, bis das weitere experimentelle Material mitgeteilt worden ist. Dasselbe erstreckt sich hauptsächlich auf das Verhalten der beiden Basen gegen Jodmethyl und den Abbau der Jodmethyle.

Wie schon Freund und Reitz beobachtet haben, vereinigt sich das Bihydrocotarnin mit nur einem Molekül Jodmethyl, obwohl bei dem symmetrischen Bau der Base die Bildung eines Dijodmethyleates zu erwarten gewesen wäre. Das entstehende Monojodmethylat (Schmelzp. 233°) besitzt noch basische Eigenschaften und bildet wohl charakterisierte Salze, von denen verschiedene von Lederer beschrieben worden sind.¹⁾ Genau ebenso verhält sich das Isobihydrocotarnin. Auch dieses liefert nur ein Monojodmethylat, welches in bezug auf Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften demjenigen des Bihydrocotarnins nahezu gleicht.

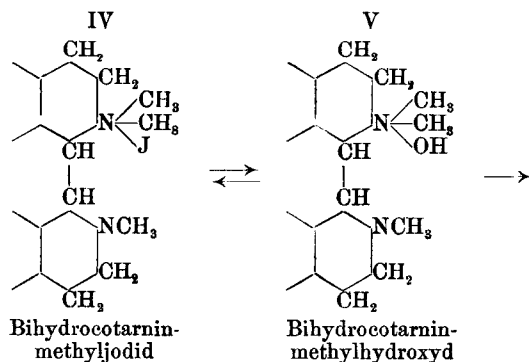
Es ist uns nun beim Monojodmethylat des Bihydrocotarnins (Formel IV) gelungen nachzuweisen, daß die Unfähigkeit zur Aufnahme eines zweiten Moleküls Jodmethyl auf sterischer Hinderung beruht, die Verhältnisse

¹⁾ Inaug.-Diss. S. 65 ff.

im vorliegenden Falle also ähnlich sind, wie sie Wedekind¹⁾ beim Äthylen-bis-methylanilin beobachtet hat, welches ebenfalls nur 1 Mol. Jodmethyl zu addieren vermag.

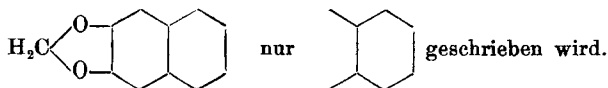
Ersetzt man nämlich in dem Monojodmethylat des Bihydrocotarnins das Jod durch Hydroxyl, was mittelst Silberoxyd leicht bewirkt werden kann, so läßt sich aus dem stark alkalisch reagierenden Filtrat durch Zusatz von Kalilauge in gut krystallisiertem Zustande die entsprechende Ammoniumbase (Formel V) aussalzen, welche bei 75—80° schmilzt und wieder in das Monojodmethylat zurückverwandelt werden kann.

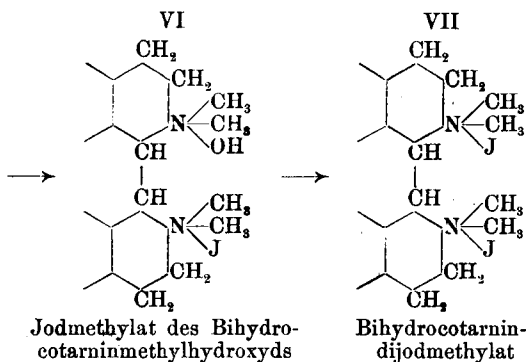
Dieses Bihydrocotarninmethylhydroxyd addiert quantitativ an dem dreiwertigen Stickstoff 1 Mol. Jodmethyl unter Bildung eines bei 215—216° schmelzenden Jodmethyلات (Formel VI), dessen wäßrige Lösung stark alkalisch reagiert und durch Übersättigen mit Essigsäure und Zusatz von Jodkalium in das Dijodmethylat des Bihydrocotarnins (Formel VII) vom Schmelzp. 201° übergeht.²⁾



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 303 (1909).

²⁾ Im folgenden sind die Formeln gekürzt, indem statt





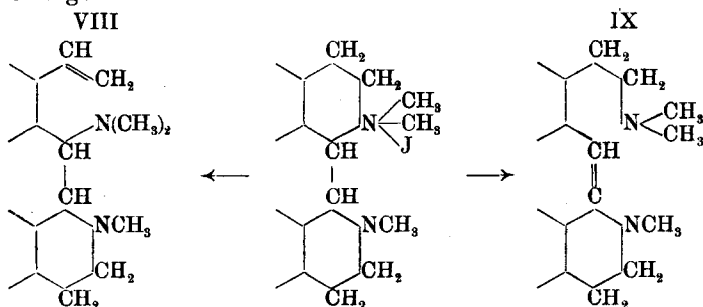
Es scheint also, als ob lediglich das höhere Gewicht des Jodatoms, verglichen mit demjenigen des Hydroxyls, der Anlagerung des zweiten Moleküls Jodmethyl hindernd im Wege steht. Wird das Jodatom durch Hydroxyl ersetzt, so geht die Addition glatt vonstatten.

Sowohl das Mono- wie das Dijodmethylat des Bihydrocotarnins, wie auch das Monojodmethylat des Isobihydrocotarnins haben wir dem Abbau nach der Hoffmannschen Methode unterworfen.¹⁾

Die dem Monojodmethylat des Bihydrocotarnins entsprechende Ammoniumbase, welche in Krystallen von der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot CH_3OH + 10H_2O$ isoliert wurde, verliert leicht unter Aufspaltung 1 Mol. Konstitutionswasser. Hierbei entsteht eine bei 122° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_2O_6$, die mit dem Namen Des-N-methylbihydrocotarnin belegt worden ist. Eine isomere Base vom Schmelzp. 136° läßt sich aus dem Isobihydrocotarninmonojodmethylat gewinnen, wenn man letzteres in wäßriger Lösung mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat mit Alkali kocht. Wir haben dieselbe Des-N-methylisobihydrocotarnin genannt.

¹⁾ Mit dem Monojodmethylat des Bihydrocotarnins hat Lederer bereits Abbauversuche gemacht. Da er aber anscheinend zur Bereitung des Jodmethylates die Rohbase, also eine Mischung der beiden Isomeren verwendet hat, so sind seine Resultate nicht exakt, und wir haben die diesbezüglichen Versuche mit den reinen Basen nochmals ausgeführt.

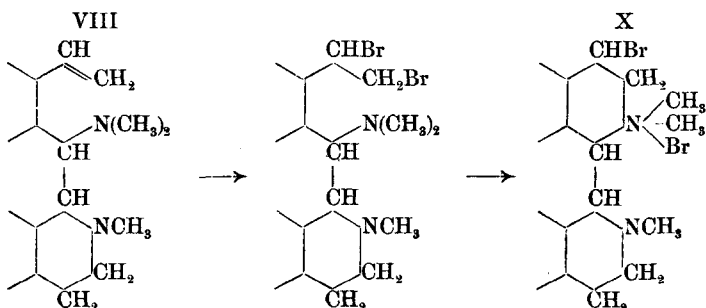
Während Bihydrocotarnin und Isobihydrocotarnin einander zum Verwechseln ähnlich sind, weisen die beiden Des-Basen nicht nur in bezug auf die Schmelzpunkte und Löslichkeit, sondern auch in ihrem sonstigen chemischen Verhalten ganz wesentliche Unterschiede auf. Da auch niemals eine Umlagerung der einen in die andere beobachtet worden ist, so wird man geneigt sein anzunehmen, daß bei der Aufspaltung der beiden stereo-isomeren Monojodmethyleate strukturisomere Des-Basen entstehen. Die Aufspaltung kann nach zwei Richtungen erfolgen:



Die eine Formel (IX) enthält kein asymmetrisches C-Atom, die andere (VIII) deren zwei. Da jetzt das Molekül nicht mehr aus strukturechemisch gleichen Hälften besteht, so ist das Auftreten einer inaktiven Mesoform ausgeschlossen. Gelang es eine der beiden Verbindungen in optisch aktive Isomere zu spalten, so war für dieselbe Formel IX mit Sicherheit ausgeschlossen. Die betreffenden Versuche verliefen jedoch resultatlos, weil es nicht möglich war, krystallisierte Salze mit aktiven Säuren zu erhalten.

Bündige Beweise, welche von den zwei Strukturformeln einem jeden der beiden Isomeren zuzuerteilen ist, haben sich nicht erbringen lassen. Wenn wir für das bei 122° schmelzende Des-N-methylbihydrocotarnin Formel VIII bevorzugen, so geschieht dies auf Grund des Verhaltens gegen Brom. Unter Addition von einem Molekül Brom entsteht dabei eine Verbindung von der

Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_2O_6Br_2$ (Formel X), in welcher von den zwei Bromatomen nur eines als Ion enthalten ist. Dies ließe sich bei Annahme von Formel VIII erklären:

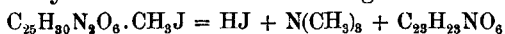


während eine Base von der Formel IX ein Dibromid mit zwei Bromionen geben sollte.

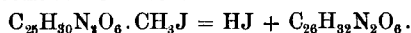
Die experimentelle Bestätigung dieser letzten Annahme konnte nicht erbracht werden, da die Einwirkung von Brom auf das Des-N-methylisobihydrocotarnin resultatlos verlief.

Bei vorsichtiger Oxydation liefern beide Des-Basen je 1 Mol. Cotarnin, ein Verhalten, welches sich mit der einen Formel ebensogut erklären läßt, wie mit der andern.

Mit Jodmethyl reagieren die Des-Basen insofern gleich, als beide nur ein Molekül desselben addieren unter Bildung zweier strukturisomerer Jodmethyleate von der Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_2O_6 \cdot CH_3J$, welche noch basischen Charakter haben. Dieselben sind aber dadurch scharf unterschieden, daß das Monojodmethylat des Des-N-methylbihydrocotarnins sehr leicht gemäß der Gleichung

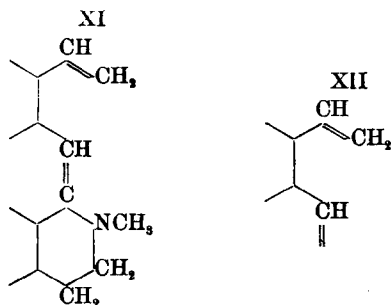


in Trimethylamin und eine Base mit nur einem Stickstoffatom zerfällt, während das Isomere eine Base mit zwei Stickstoffatomen liefert:

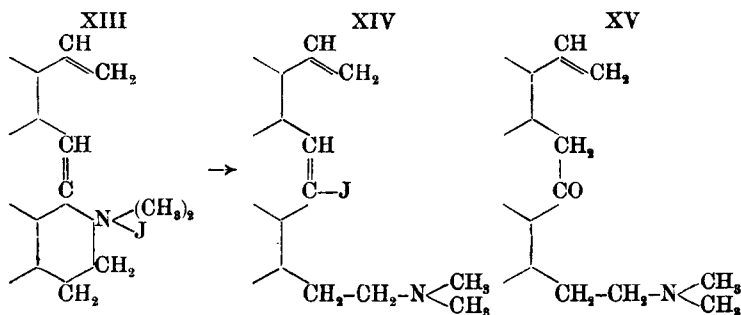


Während die Konstitution des Des-N-methylbihydrocotarnins und seines Monojodmethyleates nicht sicher bewiesen ist, und man im Zweifel sein kann, ob diesem Körper Formel VIII oder IX zuzuschreiben ist, kommt

für die Base $C_{23}H_{23}NO_6$ nur eine einzige Formel, nämlich XI, in Betracht.



Bezeichnet man den Rest XII als „Cotarnyliden“, so wäre die neue Verbindung als Cotarnylidenhydrocotarnin zu bezeichnen. Daß der Ring des Hydrocotarnins noch darin enthalten ist, ließ sich durch Oxydation beweisen, wobei quantitativ 1 Mol. Cotarnin isoliert werden konnte. Behandelt man das gutkrystallisierende Cotarnylidenhydrocotarnin mit Jodmethyl, so entsteht ein Additionsprodukt $C_{24}H_{26}NO_6J$, das merkwürdigerweise noch basische Eigenschaften aufweist. Es ist in Salzsäure und Essigsäure löslich, und auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung fällt ein gutkrystallisierendes Jodhydrat $C_{24}H_{26}NO_6J.HJ$ aus, das auf Zusatz von Ammoniak wieder in das Cotarnylidenhydrocotarninjodmethylat zurückverwandelbar ist. Dieses Verhalten kann man nur erklären, wenn man annimmt, daß das primär entstehende Jodmethylat XIII sich sofort — etwa in folgender Art — aufspaltet:



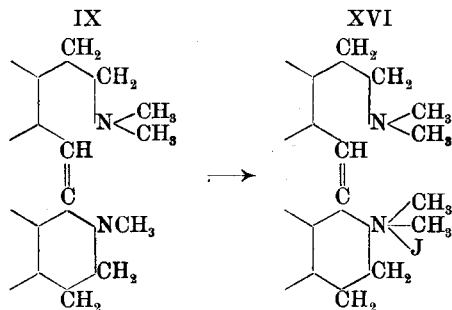
Wir möchten diesen Körper (XIV) mit dem Namen Cotarnyliden-des-N-methyljodhydrocotarnin belegen. Beim Kochen desselben mit 50prozentigem Alkohol entsteht eine halogenfreie Base von der Zusammensetzung $C_{24}H_{27}NO_7$, deren Bildung durch Ersatz des Jodatoms gegen Hydroxyl zustande kommt, wobei jedenfalls gleichzeitig Umlagerung der Gruppierung



stattfindet (Formel XV).

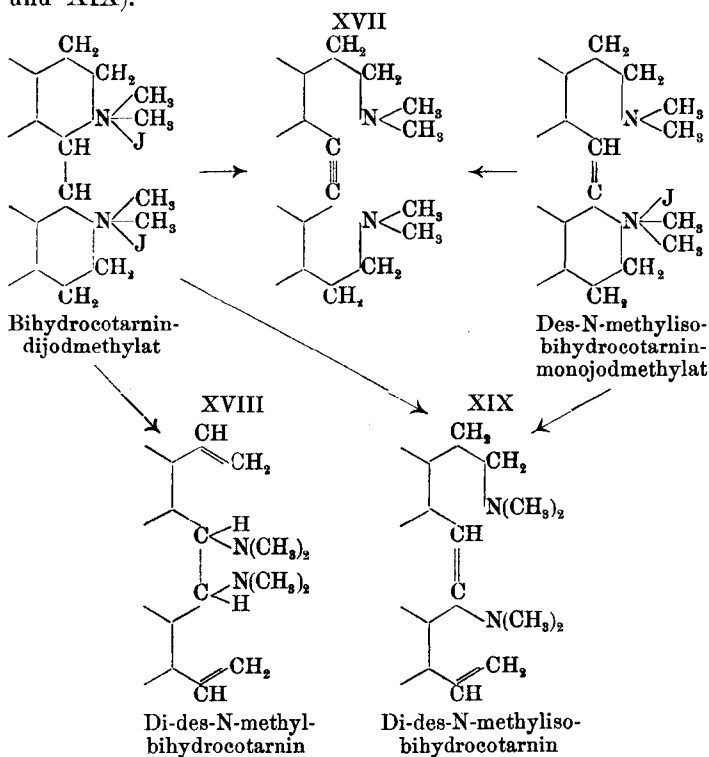
Die Verbindung, welche mit dem Namen Cotarnyl-des-N-methyloxycotarnin belegt werden soll, liefert ein Jodmethylat, das sehr leicht Trimethylamin abspaltet; der dabei entstehende stickstofffreie Körper konnte nicht krystallinisch, sondern nur als amorphes, rotbraunes Pulver erhalten werden.

Betrachten wir nun den Verlauf des Abbaues des Des-N-methylisobihydrocotarnins, für welches, wie oben ausgeführt, die Formel IX am wahrscheinlichsten ist.



Dasselbe bildet, in der Kälte mit Jodmethyl behandelt, ein Monojodmethylat von der Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_2O_6 \cdot CH_3J$, welchem die Konstitution XVI zuzuschreiben wäre. Daß das Jodmethyl sich an das mit nur einer Methylgruppe beladene Stickstoffatom addiert hat, geht daraus hervor, daß nach der Entjodung mit Silberoxyd beim Verkochen mit Alkali kein Trimethylamin entweicht, sondern eine Base von der Zusammensetzung $C_{26}H_{32}N_2O_6$ und dem Schmelzpt. 218—220° ge-

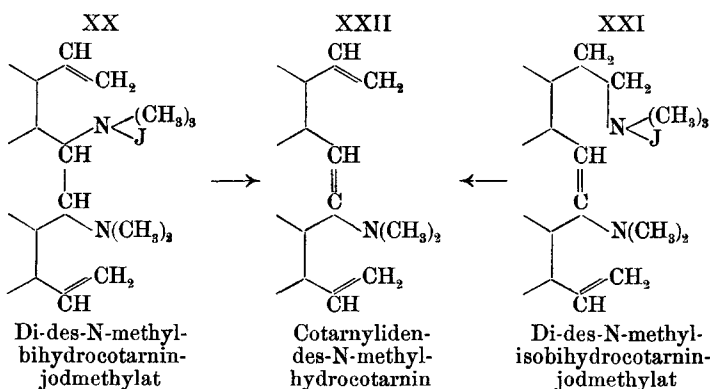
bildet wird. Dieselbe entsteht unter Aufspaltung des im Des-N-methylisobihydrocotarnin und seinem Jodmethylat noch vorhandenen reduzierten Isochinolinkerns und ist mit dem Namen Di-des-N-methylisobihydrocotarnin belegt worden. Diese Aufspaltung kann, wie die nachfolgenden Formeln zeigen, nach zwei Richtungen verlaufen, so daß für diese Base die beiden Formeln XVII und XIX in Betracht kommen. Eine isomere Base vom Schmelzp. 118 bis 120° haben wir aus dem Dijodmethylat des Bihydrocotarnins gewonnen und als Di-des-N-methylbihydrocotarnin bezeichnet. Für letztere können drei verschiedene Strukturformeln in Frage kommen (XVII, XVIII und XIX).



Formel XVII scheint auf Grund des weiteren Abbaues keiner der beiden Basen zuzukommen. Dieselben

addieren nämlich wiederum nur 1 Mol. Jodmethyl, ein Verhalten, für welches diese Formel keine Erklärung darbietet, während bei Formel XVIII, welche dem Di-des-N-methylbihydrocotarnin zuzuschreiben wäre, sterische Hinderung in Betracht kommen könnte, analog den schon zitierten Beobachtungen von Wedekind. Auch bei Formel XIX, die wir dem Di-des-N-methylisobihydrocotarnin zuerteilen möchten, ist die Aufnahme von nur einem Molekül Jodmethyl plausibel, da die Doppelbindung $\text{HC}=\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, welche der Dimethylamidogruppe benachbart ist, der Anlagerung von Jodmethyl an letztere entgegenzuwirken scheint.

Beide Jodmethylate, welchen, den gemachten Ausführungen zufolge, die Formeln XX und XXI zuzuschreiben sind, spalten sehr leicht Trimethylamin ab und liefern dabei ein und dieselbe Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6$, welche mit dem Namen Cotarnyliden-des-N-methylhydrocotarnin (XXII) belegt worden ist.



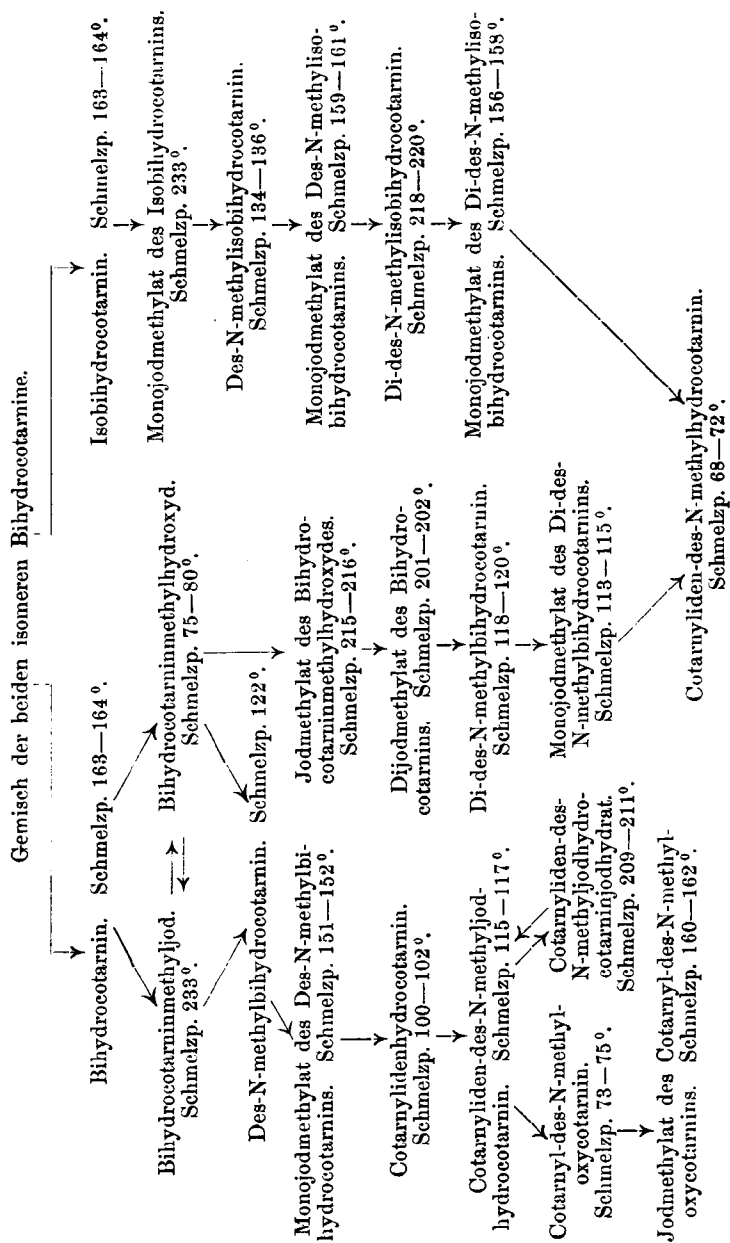
Der Abbau zu einem stickstofffreien Körper gelang nicht, da diese Substanz nicht mehr die Fähigkeit besitzt, sich mit Jodmethyl zu vereinigen, ein Verhalten, welches mit der Unfähigkeit des Di-des-N-methylisobihydrocotarnins (Formel XIX) zur Bildung eines Dijodmethylates übereinstimmt.

Wie die voranstehenden Ausführungen erkennen lassen, haben die Versuche zum Abbau des Bihydrocotarnins und Isobihydrocotarnins keine Beobachtungen ergeben, welche sich zur Beurteilung der sterischen Verhältnisse dieser beiden Basen verwerten ließen. Man ist also in bezug hierauf lediglich auf die eingangs geschilderten negativ verlaufenen Versuche zur Spaltung in optisch Isomere angewiesen, welche darauf hinweisen, daß beide Isomere Mesoformen repräsentieren, welche durch intramolekulare Kompensation bedingt sind. Betrachtet man dies als erwiesen, so entsteht die Frage, wie diese Erscheinung zu erklären wäre, da bei dem Vorhandensein von zwei asymmetrischen C-Atomen die Theorie die Existenz von nur *einer* Mesoform voraussehen läßt. Der Umstand, daß der reduzierte Pyridinkomplex — bei Betrachtung von nur einer Hälfte des Moleküls — mit einem Benzolkern vereinigt ist, kann auf die sterischen Verhältnisse keinen Einfluß ausüben. Denn nach allen Erfahrungen¹⁾ liegen im Benzol die H-Atome in derselben Ebene wie die C-Atome; es muß also auch der reduzierte Pyridinkomplex mit dem Benzolring in einer Ebene liegen. Zu beiden Seiten dieser Ebene befinden sich die im reduzierten Pyridinkomplex vorhandenen Substituenten. Durch das am asymmetrischen Kohlenstoff befindliche Wasserstoffatom und die am Stickstoff befindliche Methylgruppe kann folglich die Existenz einer Cisform und einer Transform bedingt sein, ganz analog wie dies von Ladenburg²⁾ für die Isomerie des Coniins mit dem von jenem Forscher entdeckten Isoconiin angenommen wird, welches letzteres durch Erhitzen in Coniin umgelagert wird, wie ja auch das Isobihydrocotarnin beim Schmelzen in das Bihydrocotarnin übergeht. Dadurch, daß zwei Cis- oder zwei Transhälften zu einem Molekül sich vereinigen, ließe sich im vorliegenden

¹⁾ Vgl. Werner, Lehrb. der Stereochemie, 375.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2486 (1906).

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht der bei dem Abbau der beiden isomeren Bihydrocotarnine erhaltenen Derivate.



Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Dihydrocotarnins diente das Chlorhydrat des Cotarnins, das seinerseits durch Spaltung des Narkotins mittelst Salpetersäure nach der Vorschrift von Roser¹⁾ hergestellt wurde.

Während Freund und Reitz²⁾ bei der Darstellung des Dihydrocotarnins von dem Cotarnin selbst ausgingen, wurde festgestellt, daß die Ausbeuten wesentlich besser sind, wenn man Cotarninchlorhydrat als Ausgangsmaterial und einen großen Überschuß von Grignard-reagens verwendet.

10 g getrocknetes Magnesiumpulver wurden mit 300 ccm absolutem Äther überschichtet und unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung portionsweise im Laufe einer Stunde 40 g Äthylenbromid eingetragen, wobei man die Reaktion, wenn sie infolge der starken Kühlung nicht sofort beginnen sollte, durch Zugabe von etwas Jod einleitet. Nach beendeter Reaktion wurde das Grignardreagens 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann 25,5 g bei 120° getrocknetes Cotarninchlorhydrat portionsweise zugegeben. Dasselbe verwandelt sich hierbei in eine graugrüne Masse, die samt dem Äther noch 1 Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln digeriert wurde. Alsdann zersetzte man das Reaktionsprodukt mit Wasser, wobei die zusammengeballte Masse sich lockerte. Auf Zugabe von verdünnter Bromwasserstoffsäure scheidet sich das Bromhydrat des Basengemisches als weiße, krystallinische Masse aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 30 g. Der Schmelzpt. lag bei 228 bis 229°.

Trennung der beiden Isomeren.

Durch Behandlung des so gewonnenen Produktes mit kochendem absolutem Alkohol ließ sich dasselbe in

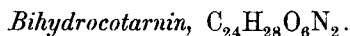
¹⁾ Diese Annalen **249**, 163 (1888).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2219 (1906).

ein leicht lösliches und in ein schwer lösliches Bromhydrat zerlegen, welche beide durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol rein erhalten werden konnten. Diese Bromhydrate waren auch durch ihre Löslichkeit in heißem Wasser scharf verschieden. Der in absolutem Alkohol schwer lösliche Teil war in Wasser leicht löslich, während der in absolutem Alkohol leicht lösliche Teil sich in Wasser schwer löste, so daß das Rohprodukt auch durch Fraktionieren aus wäßriger Lösung in die beiden Bromhydrate zerlegt werden konnte.

Bequemer und schneller läßt sich die Trennung in folgender Weise bewirken. Das Gemisch der Bromhydrate, wie man es bei der oben beschriebenen Verarbeitung gewinnt, wird zunächst durch Verreiben mit Ammoniak in das Gemisch der Basen verwandelt, letzteres hierauf mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade digeriert und dann erkalten gelassen, wobei sich das saure Sulfat des Bihydrocotarnins nahezu quantitativ ausscheidet, während das der Isobihydrocotarninbase in Lösung verbleibt. Man saugt ab, krystallisiert das Bisulfat aus heißem Wasser um und zerlegt es mittelst Ammoniak. Die so erhaltene Base ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Das schwefelsaure, die Isobase enthaltende Filtrat wird mit Ammoniak gefällt, und die abgesogene Base zur Reinigung in der Hitze in wenig absolutem Alkohol unter tropfenweisem Zusatz von Essigsäure gelöst. Auf vorsichtige Zugabe von Ammoniak scheidet sich die Isobase in schönen Krystallen aus. Aus 185 g Rohbase erhielt man so 138 g Bihydrocotarnin und 46 g Isobihydrocotarnin.



Die von Reitz gemachten Beobachtungen fanden wir im allgemeinen bestätigt. Aus absolutem Alkohol krystallisiert die Base in gedrungenen Rhomboedern mit

zugespitzten Ecken, Schmelzp. 163—164°. 0,5 g Base lösten sich in 7—8 ccm absolutem Alkohol. Sie lieferte, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt, das in Wasser schwer und in absolutem Alkohol leicht lösliche Bromhydrat. Wir haben die Base nochmals analysiert:

I. 0,1069 g gaben 0,2575 CO₂ und 0,0632 H₂O.
 II. 0,1071 g „ 0,2576 CO₂ „ 0,0582 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₂₈ O ₆ N ₂	Gef.	
		I	II
C	65,45	65,69	65,59
H	6,36	6,57	6,04

Mit Erdmanns Reagens gibt sie, zum Unterschied von Cotarnin und Hydrocotarnin, eine prachtvolle, blutrote Färbung.

Beim Erhitzen auf 160° konnte eine Veränderung nicht wahrgenommen werden. Versuche, durch Kochen mit Nitrobenzol oder Kalilauge eine Umlagerung in die Isobase zu erzielen, scheiterten, da unter Aminabspaltung Zersetzung erfolgte.

Isobihydrocotarnin, C₂₄H₂₈O₆N₂.

Die Isobase erwies sich in jeder Beziehung bis auf die geringere Löslichkeit in absolutem Alkohol dem Bihydrocotarnin gleich. Der Schmelzpunkt liegt bei 163 bis 164°. Die Mischprobe mit dem Bihydrocotarnin schmolz bei 139—142°. Wenn bei der Trennung nur wenige Gramm der einen Base in einer großen Menge der anderen als Verunreinigung zurückblieben, so gab sich dies durch den gedrückten Schmelzpunkt zu erkennen. Die Isobase krystallisiert auch in Rhomboedern mit zugespitzten Ecken. 0,5 g erforderten zur Lösung 13 ccm kochenden absoluten Alkohol. Sie zeigte dieselbe Farbenreaktion wie das Bihydrocotarnin.

0,1296 g gaben 0,3097 CO₂ und 0,0754 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₂₈ O ₆ N ₂	Gef.
C	65,45	65,17
H	6,36	6,46

Bihydrocotarninbromhydrat.

Reitz, der das Rohbromhydrat durch Krystallisation aus Wasser reinigte, hatte nur das in Wasser schwer lösliche Salz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_2O_6 \cdot 2HBr + 2H_2O$ in Händen. Er fand den Zersetzungspunkt bei $233-234^{\circ}$; wir haben denselben etwas niedriger, nämlich bei $228-229^{\circ}$ beobachtet, doch hängt dies von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol kommt das Salz in rhombischen Krystallen heraus. 0,5 g des Salzes benötigten zur Lösung 7 ccm kochenden absoluten Alkohol.

I. 0,2021 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1266 AgBr.

II. 0,2218 g gaben 0,1378 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HBr$	I	II
Br	26,57	26,62	26,4

Isobihydrocotarninbromhydrat.

In bezug auf Zusammensetzung, Krystallform und Schmelzpunkt waren die beiden Bromhydrate identisch. Dagegen ergab eine Mischprobe der beiden Isomeren eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 20° . 0,5 g des Isosalzes erforderten 20 ccm absoluten Alkohol zur Lösung.

I. 0,1972 g gaben 0,1223 AgBr.

II. 0,2287 g „ 0,1415 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HBr$	I	II
Br	26,57	26,37	26,33

Bihydrocotarnin- und Isobihydrocotarnin-jodhydrat,

Die Jodhydrate der isomeren Basen sind beide sowohl in Wasser, als auch in absolutem Alkohol schwer löslich, so daß ein in die Augen fallender Unterschied nicht zu konstatieren war. Der Schmelzpunkt der beiden Jodhydrate lag bei $228-230^{\circ}$ (Freund und Reitz 234°

bis 235°). Aus absolutem Alkohol krystallisierten beide Jodhydrate in Nadeln.

I. Analyse des Bihydrocotarniniodhydrates:

0,1881 g gaben 0,1266 AgJ.

II. Analyse des Isobihydrocotarniniodhydrates:

0,1946 g gaben 0,1324 AgJ.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HJ$	I	II
J	36,49	36,36	36,41

Bihydrocotarninchlorhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl$.

0,5 g Bihydrocotarninchlorhydrat lösen sich in 3 ccm kochendem absolutem Alkohol und krystallisieren daraus in rhombischen Tafeln, Schmelzp. 231—232°.

0,2031 g gaben 0,1135 AgCl.

	Ber. für $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl$	Gef.
Cl	13,84	13,83

Isobihydrocotarninchlorhydrat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl$.

Dasselbe gleicht dem eben beschriebenen Salze, mit dem einzigen Unterschiede, daß sich 0,5 g erst in 20 ccm kochendem absolutem Alkohol lösen.

0,2351 g gaben 0,1304 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	13,84	13,74

Bihydrocotarnin- und Isobihydrocotarnin-fluorhydrat,



Einen noch größeren Löslichkeitsunterschied wiesen die bei dieser Gelegenheit zum erstenmal dargestellten Fluorhydrate auf. Zur Darstellung derselben wurde die freie Base in Alkohol und wenig Wasser gelöst, einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure zugegeben und auf dem Wasserbade in einer Platinschale erwärmt. Während bei dem Bihydrocotarnin alsbald ein in feinen, verfilzten Nadeln krystallisierendes Fluorhydrat ausfiel, konnte bei der Isobase nur nach tagelangem Stehen im Vakuum-exsiccator ein Erstarren der zähflüssigen Masse wahrgenommen werden. Die Krystallmasse war aber äußerst

hygroskopisch. Das Fluorhydrat des Bihydrocotarnins schmolz bei 227—229°.

0,1432 g gaben 0,0239 CaF₂.

Ber. für C₂₄H₂₈O₆N₂·2HF

F

7,91

Gef.

8,13

Bihydrocotarnin- und Isobihydrocotarnin-nitrat.

Beide Basen wurden mit verdünnter Salpetersäure angerieben und lieferten gut krystallisierende Nitrate. Aus absolutem Alkohol, in welchem beide schwer löslich sind, umkrystallisiert, schieden sie sich in prachtvollen Oktaedern aus, die bei 169—171° schmolzen.

Umlagerung des Isobihydrocotarnins in das Bihydrocotarnin.

1 g Isobase, die, wie schon erwähnt, kein krystallisierendes Bisulfat liefert, wurde auf 160° erhitzt, eine Minute lang bei dieser Temperatur gehalten und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei 0,96 g des schwer löslichen Bisulfates des Bihydrocotarnins erhalten wurden.

Oxydation der beiden Basen.

1 g Dihydrocotarnin wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 2,5 ccm Kaliumbichromatlösung (10 prozentige) zugegeben und einmal stark aufgeköcht. Nach dem Übersättigen mit Soda wurde vom ausgefallenen Chromhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit Kalilauge versetzt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dieser dann verdunstet. Es krystallisierten 0,9 g (Theorie 1,08 Proz.) eines Produktes mit dem Schmelzp. 132° aus, das sich vollkommen identisch mit dem Cotarnin erwies.

1 g Isobihydrocotarnin, in der gleichen Weise mit Kaliumbichromat oxydiert, ergab 0,8 g Cotarnin.

Versuche zur Spaltung der beiden isomeren Bihydrocotarnin-basen in optisch aktive Modifikationen.

I. Bitartrat des Bihydrocotarnins.

8,8 g Bihydrocotarnin ($\frac{2}{10}$ Mol.), gelöst in 145 ccm absolutem Alkohol, und 6 g Weinsäure ($\frac{4}{10}$ Mol.), gelöst

in 15 ccm absolutem Alkohol, wurden zusammengegossen. Es krystallisierten sofort 10,1 g eines Bitartrates aus (Schmelzp. 180°) — Fraktion I — während das eingedampfte Filtrat erst nach längerem Stehenlassen im Vakuumexsiccator 4,5 g eines krystallisierten Salzes lieferte, welches denselben Schmelzp. 180° aufwies — Fraktion II. Während sich nun die Fraktion I als in absolutem Alkohol sehr schwer löslich erwies, war Fraktion II darin sehr leicht löslich. Es schien also eine Zerlegung in optisch aktive Modifikationen eingetreten zu sein. Die Polarisation mit den aus beiden Fraktionen abgeschiedenen Basen fiel aber negativ aus. Es gelang dann auch nachzuweisen, daß die Basen aus beiden Fraktionen identisch sind. Die anfangs beobachtete verschiedene Löslichkeit ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß sich im alkoholischen Filtrat, welches Fraktion II lieferte, die Gesamtmenge des im angewandten 99 prozentigen Alkohols enthaltenen Wassers angehäuft, und Fraktion II daher mit einem Gehalt an Krystallwasser sich ausgeschieden hatte, wodurch die leichte Löslichkeit bedingt war. In der Tat gab auch die aus Fraktion II abgeschiedene Base, in absolutem Alkohol gelöst und mit Weinsäure versetzt, sofort eine Ausscheidung des schwer löslichen Tartrates.

II. *Bitartrat des Isobihydrocotarnins.*

Es wurde nun mit denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen, wie bei dem Bihydrocotarnin auch aus der Isobase das weinsaure Salz hergestellt. 8,8 g Isobase, gelöst in 230 ccm absolutem Alkohol, und 6 g Weinsäure, gelöst in 15 ccm absolutem Alkohol, wurden zusammengegossen. Beim Erkalten schieden sich sofort 9 g des sauren Tartrates ab. Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen noch 5,6 g krystallisiertes Salz. Beide Fraktionen waren in Wasser leicht, in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich und bestanden aus Tafeln vom Schmelzp. 175° . Aus jeder Frak-

tion wurde die Base durch Ammoniak ausgefällt und auf ihre optische Aktivität geprüft. Das Resultat war auch hier negativ. Die beiden Fraktionen waren also in jeder Beziehung identisch.

Mit anderen optisch aktiven Säuren, wie Chinasäure, Bromcamphersulfosäure, Kodeinsulfosäure bildeten beide Basen leicht lösliche, sirupöse Salze, die sich zu Spaltungsversuchen nicht eigneten.

Bihydrocotarninmonojodmethylat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3J$.

Da die Darstellung des von Freund und Reitz¹⁾ beschriebenen Bihydrocotarninmonojodmethylates und des davon abgeleiteten Des-N-methylbihydrocotarnins möglicherweise mit einem Gemisch der beiden isomeren Basen ausgeführt worden war, wurden die dabei gefundenen Resultate einer eingehenden Nachprüfung unterworfen.

6 g Bihydrocotarnin wurden auf dem Wasserbade in möglichst wenig Benzol gelöst und zu der erkalteten Lösung 3,8 g Jodmethyl hinzugefügt. Nach einiger Zeit fiel ein langsam krystallinisch erstarrendes Öl aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zeigte der Körper den von Freund und Reitz angegebenen Schmelzp. 233° und krystallisierte in rhombischen Tafeln. Die Analyse ergab:

0,3547 g gaben 0,1432 AgJ.		
	Ber. für $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3J$	Gef.
J	21,82	21,82

Isobihydrocotarninmonojodmethylat, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3J$.

Die Isobase wurde ebenso methyliert und ergab ein Monojodmethylat mit genau denselben Eigenschaften. Der Schmelzpunkt lag bei 233°, während der Schmelzpunkt einer Mischprobe 214—216° ergab.

0,4037 g gaben 0,1625 AgJ.		
	Ber. für $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3J$	Gef.
J	21,82	21,75

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2231 (1902).

Aufspaltung des Bihydrocotarninmethyljodids zum Bihydrocotarninmethylhydroxyd, $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3OH + 10H_2O$.

Das aus 9,3 g Silbernitrat abgeschiedene Oxyd wurde, in etwa 50 ccm Wasser suspendiert, mit 10 g Jodmethylat so lange digeriert, bis eine abfiltrierte Probe sich halogenfrei erwies, dann filtriert und in das etwa 100 ccm betragende Filtrat 10 g festes Stangenkali eingetragen. Nachdem man etwa 3 Minuten *gelinde* erwärmt hatte, schied sich beim Erkalten in reichlicher Menge ein schwach gelbliches, prachtvoll in Blättchen krystallisierendes Produkt aus, welches abgesogen und im Exsiccator getrocknet wurde. Dasselbe löste sich leicht in Wasser, zeigte stark alkalische Reaktion und zog aus der Luft leicht Kohlensäure an. Es wurde ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen:

I. 0,1633 g gaben 0,2801 CO_2 und 0,1148 H_2O .

II. 0,9842 g verloren, 4 Stunden bei 110° getrocknet, 0,2750 H_2O .

III. 0,5251 g „ bei 16 tägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd 0,1453 H_2O .

	Ber. für	Gef.		
	$C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3OH + 10H_2O$	I	II	III
C	46,01	46,78	—	—
H	7,97	7,81	—	—
H_2O	27,5	—	27,94	27,67

Daß die so gewonnene Verbindung die dem Jodmethylat entsprechende Ammonbase ist, geht daraus hervor, daß sie sich durch Lösen in Essigsäure und Zugabe von Ammoniak und Jodkalium in das Ausgangsprodukt zurückverwandeln läßt.

Sie schmilzt in ihrem Krystallwasser bei $75-80^\circ$. Beim Trocknen im Exsiccator entwich nicht nur das letztere, sondern es fand auch partielle Bildung der weiter unten beschriebenen Des-Base statt, welche beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückblieb.

Aufspaltung des Bihydrocotarninmonomethylhydroxyds zum Des-N-methylbihydrocotarnin, $C_{25}H_{30}O_6N_2$.

Zur Darstellung der Base aus dem Jodmethylat ist es nicht nötig, das Methylhydroxyd erst zu isolieren;

man verfuhr folgendermaßen: 10 g Bihydrocotarninmethyljodid wurden mit 50 ccm Wasser und einem Überschuß von Silberoxyd entjodet und das ungefähr 100 ccm betragende Filtrat mit 30 g festem Kaliumhydroxyd heftig aufgeköcht; hierbei schied sich ein Öl aus, das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Diese wurde im Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten hinterblieb ein Rückstand, der aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmelzp. 120—122° krystallisierte. Die Base ist leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Alkohol, Chloroform, Essigsäure, Benzol und Toluol; schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze werden durch Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd gefällt.

0,1135 g gaben 0,2745 CO₂ und 0,0649 H₂O.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₆ N ₂	Gef.
C	66,08	65,96
H	6,6	6,35

Eine 5 prozentige essigsäure Lösung der Des-Base zeigte im 2 dm-Rohr keine Drehung.

Jodhydrat des Des-N-methylbihydrocotarnins,

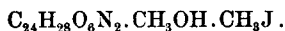


Die essigsäure Lösung der Des-Base scheidet mit Jodkalium das Jodhydrat ab, welches aus Alkohol in Nadeln krystallisiert; Schmelzp. 173—175°.

0,2635 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,1735 AgJ.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₆ N ₂ · 2HJ	Gef.
J	35,77	35,56

Jodmethylat des Bihydrocotarninmethylhydroxyds,



Die bei 75—80° schmelzende Ammonbase, mit Jodmethyl auf dem Wasserbade eine Stunde lang digeriert, lieferte das Monojodmethylat des Bihydrocotarninmethylhydroxyds, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215—216° lag. Es krystallisierte aus Wasser in rhombischen Tafeln und war leicht lös-

lich in Alkohol, Chloroform; schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol. Die wäßrige Lösung zeigte alkalische Reaktion.

- I. 0,1280 g gaben, bei 120° getr., 0,2405 CO₂ und 0,0634 H₂O.
 II. 0,0937 g „ 0,1749 CO₂ und 0,0454 H₂O.
 III. 0,4042 g „ 0,1524 AgJ.

	Ber für	Gef.		
	C ₂₆ H ₃₅ O ₇ N ₂ J	I	II	III
C	50,81	51,24	50,91	—
H	5,7	5,5	5,38	—
J	20,68	—	—	20,36

Dijodmethylat des Bihydrocotarnins, C₂₄H₂₈O₆N₂ · 2CH₃J.

Löst man das eben beschriebene Jodmethylat des Bihydrocotarninmethylhydroxyds in Essigsäure und gibt Jodkalium zu, so fallen nach kurzer Zeit lange, feine Nadeln aus, die sich aus Alkohol in würfelförmigen Kristallen, Schmelzp. 201—202°, abscheiden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig und Aceton; schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Ligroin und Benzol. Das Produkt wurde längere Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht, veränderte sich aber nicht.

- I. 0,1503 g gaben 0,2389 CO₂ und 0,0599 H₂O.
 II. 0,2081 g „ 0,1324 AgJ.
 III. 0,2350 g „ 0,1517 AgJ.

	Ber. für	Gef.		
	C ₂₆ H ₃₄ O ₆ N ₂ J ₂	I	II	III
C	43,09	43,35	—	—
H	4,69	4,43	—	—
J	35,08	—	34,36	34,58

Aufspaltung des Bihydrocotarnindijodmethylates zum

Di-des-N-methylbihydrocotarnin, C₂₆H₃₂O₆N₂.

8 g Bihydrocotarnindijodmethylat wurden mit dem Dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge Silberoxyd, das in etwa 40 ccm Wasser aufgeschlämmt war, auf dem Wasserbade entjodet, und in das 150 ccm betragende Filtrat wurde in der Hitze so lange Stängenkali eingetragen, bis die Menge des dabei sich aus-

scheidenden Öles nicht mehr zunahm. Das beim Erkalten erstarrende Produkt krystallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 118—120°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die Base war leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Methylalkohol, Chloroform, Benzol und Essigsäure; schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser.

I. 0,0940 g gaben 0,2293 CO₂ und 0,0602 H₂O.

II. 0,1165 g „ 0,2858 CO₂ „ 0,0693 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₆ H ₃₂ O ₆ N ₂	I	II
C	66,67	66,52	66,91
H	6,83	7,12	6,61

Die Lösung der Base in Säuren wurde durch Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ätznatron gefällt. Das Chlorhydrat der Base war sehr leicht löslich und wurde nicht isoliert. Das Bromhydrat, dargestellt durch Anreiben der Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, krystallisierte aus Alkohol in kleinen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 166—168°. Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol in feinen, langen Nadelbüscheln, Schmelzpunkt 160—162°.

Jodmethylat des Di-des-N-methylbihydrocotarnins,



Eine alkoholische Lösung des Di-des-N-methylbihydrocotarnins wurde mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflußkühler einige Zeit digeriert und dann langsam verdunstet, wobei sich das Jodmethylat in Tafeln ausschied, welche nach öfterem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 113—115° nach vorherigem Sintern schmolzen.

0,1723 g gaben, bei 80° getrocknet, 0,0654 AgJ.

	Ber. für C ₂₆ H ₃₂ O ₆ N ₂ · CH ₃ J	Gef.
J	20,82	20,51

Das Jodmethylat spaltete sehr leicht Trimethylamin ab.

*Aufspaltung des Di-des-N-methylbihydrocotarninmonojod-
methyلاتes zum Cotarnyliden-des-N-methylhydrocotarnin,
C₂₄H₂₈O₆N.*

5 g des Jodmethyلاتes, in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Trimethylamin entwichen war. Nach dem Erkalten der klaren Lösung fiel auf Zusatz von Wasser eine krystallinische Masse aus, welche, auf Ton getrocknet (2,7 g), den Schmelzp. 68—71° zeigte. Aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Ligroin, Methylalkohol, Chloroform, Essigester und Aceton schied sie sich ölig ab. Zur Reinigung wurde die Verbindung im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, der in Äther lösliche Teil in verdünnter Salzsäure gelöst und Ammoniak zugesetzt, worauf die Base ausfiel. Nach längerem Stehenlassen und wiederholtem Waschen mit Wasser erstarrte sie krystallinisch zu einer grauweißen Masse, welche sich in Säuren mit intensiv gelber Farbe löste.

I. 0,1646 g gaben 0,4081 CO₂ und 0,0918 H₂O.

II. 0,2115 g „ 5,5 ccm Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₂₈ O ₆ N	Gef.	
		I	II
C	68,09	67,62	—
H	5,91	6,19	—
N	3,31	—	2,99

Beim Digerieren der Base mit Jodmethyl auf dem Wasserbade fand keine Addition statt.

*Einwirkung von Brom auf Des-N-methylbihydrocotarnin,
C₂₄H₃₀O₆N₂Br₂.*

1 g Des-Base vom Schmelzp. 122° wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und 2 ccm Brom in Eisessiglösung in der Kälte langsam zugetropft, wobei der anfänglich entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln wieder auflöste, und die zuerst farblose Lösung dunkelrote Färbung annahm. Zu der im Vakuum auf wenige Kubik-

zentimeter eingeeengten Flüssigkeit wurde ein wenig Wasser und einige Tropfen Natriumcarbonat zugegeben. Es fiel eine schwarze, schmierige Masse aus, die durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat lieferte auf weiteren Zusatz von Soda einen bald krystallinisch erstarrenden Körper (0,7 g). Aus Alkohol krystallisierte das Produkt in kleinen, feinen Nadeln, die den Schmelzpt. 164—166° zeigten.

I. 0,1034 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,1845 CO₂ u. 0,0470 H₂O.

II. 0,2931 g „ 0,1815 AgBr.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₆ N ₂ Br ₂	Gef.	
		I	II
C	48,86	48,66	—
H	4,89	5,05	—
Br	26,06	—	26,35

Diese Brombestimmung wurde im Einschlußrohr im Bombenofen ausgeführt. Eine zweite Analyse zur Bestimmung des ionisierbaren Broms wurde durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Körpers mit Silbernitrat vorgenommen:

0,1679 g gaben 0,0530 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	13,03	13,43

Der Körper, welcher in heißem Wasser löslich ist, wird durch Alkali nicht verändert. Er besitzt noch basische Eigenschaften; auf Zusatz von Salzsäure geht er in Lösung und wird daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden.

Oxydation des Des-N-methylbihydrocotarnins.

0,45 g Des-Base wurden in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (30 prozentiger) gelöst und in der Kälte 2,5 ccm einer 10 prozentigen Kaliumbichromatlösung zugesetzt. Es trat sofort Grünfärbung ein. Nachdem man ein wenig erwärmt und dann festes Natriumcarbonat im Überschuß zugesetzt hatte, wurde abfiltriert, das Filtrat mit Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieb Cotarnin (0,2 g).

Des-N-methylbihydrocotarninmonojodmethylat,

Zur ätherischen Lösung der Base (Schmelzp. 122°) wurde die berechnete Menge Jodmethyl in der Kälte zugegeben. Es krystallisierte nach kurzer Zeit ein in Alkohol leicht lösliches Jodmethylat aus, das nach vorangehender Sinterung bei 151° schmolz. Auch bei Zugabe einer überschüssigen Menge Jodmethyl erhielt man denselben Körper. Da die Verbindung sehr leicht schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol Trimethylamin abspaltete, so wurde sie ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen bei 55° der Analyse unterworfen.

I. 0,1390 g gaben 0,2633 CO₂ und 0,0726 H₂O.

II. 0,2034 g „ 0,0798 AgJ.

III. 0,3426 g „ 0,1324 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$	I	Gef.	
			II	III
C	52,35	51,66	—	—
H	5,53	5,8	—	—
J	21,31	—	21,20	20,87

Aufspaltung zum Cotarnylidenhydrocotarnin, C₂₃H₂₃O₆N.

2,5 g Monojodmethylat des Des-N-methyldihydrocotarnins wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natrium in 25 ccm Alkohol, zu welcher man noch 15 ccm Wasser zugesetzt hatte, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis das Trimethylamin entwichen war. Das mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt blieb in einer Kältemischung, bis sich die neue Base krystallinisch abgeschieden hatte, und die überstehende Flüssigkeit klar war. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,3 g. Die Base war leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig; schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Nach vorangehender Sinterung schmolz sie bei 100—102° unter starkem Aufschäumen.

I. 0,1472 g gaben, bei 50° getrocknet, 0,3655 CO₂ u. 0,0778 H₂O.

II. 0,1802 g „ 5,9 ccm Stickgas bei 13° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{23}O_6N$	Gef.	
		I	II
C	67,48	67,72	—
H	5,62	5,87	—
N	3,42	—	3,79

Das Cotarnylidenhydrocotarnin liefert mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung, die in tiefviolett umschlägt.

Oxydation des Cotarnylidenhydrocotarnins.

0,8 g Cotarnylidenhydrocotarnin wurden in 20 ccm Schwefelsäure (30 prozentiger) gelöst und in der Kälte langsam 5 ccm einer 10 prozentigen Kaliumbichromatlösung zugegeben. Es trat Grünfärbung der Lösung ein. Nachdem man gelinde erwärmt und zur Neutralisation Soda zugesetzt hatte, wurde abfiltriert, das Filtrat mit Kali versetzt und mit Äther ausgeschüttet. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben 0,39 g Cotarnin vom Schmelzp. 132° .

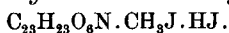
Cotarnyliden-des-N-methyljodhydrocotarnin, $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3J$.

Diese Verbindung bildet sich in krystallisiertem Zustand, wenn man die ätherische Lösung von Cotarnylidenhydrocotarnin mit der berechneten Menge Jodmethyl längere Zeit gelinde erwärmt. Der Schmelzpunkt betrug $115-117^{\circ}$. Das Produkt hatte basische Eigenschaften, es löste sich in Essigsäure und wurde durch Ammoniak wieder gefällt. In Wasser schwer, in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform leicht, in Äther und Ligroin nicht löslich. Versuche den Körper umzukrystallisieren mißlingen, da er aus den angewandten Lösungsmitteln ölig herauskam.

0,2434 g gaben 0,1027 AgJ.

	Ber. für $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3J$	Gef.
J	23,05	22,80

Jodhydrat des Cotarnyliden-des-N-methyljodhydrocotarnins,



Beim Verreiben des eben beschriebenen Produktes mit verdünnter Salzsäure krystallisierte nach einiger

Zeit ein Chlorhydrat aus. Aus der Lösung desselben in heißem Wasser fiel auf Zusatz von Jodkalium ein schwer lösliches Jodhydrat, das aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen erhalten wurde. Schmelzp. 209—211°.

0,1829 g gaben, bei 110° getrocknet, 0,1259 AgJ.

Ber. für $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3J \cdot HJ$	Gef.
J	37,41
	37,20

Dieses Jodhydrat wurde durch Ammoniak in das Cotarnyliden-des-N-methyljodhydrocotarnin zurückverwandelt.

Cotarnyl-des-N-methyloxycotarnin, $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3OH$.

Als eine Lösung des Cotarnyliden-des-N-methyljodhydrocotarnins in 50 prozentigem Alkohol langsam verdunstet wurde, schied sich eine halogenfreie krystallinische Masse ab, die bei 73—75° schmolz und in verdünnter Salzsäure in der Wärme löslich war.

I. 0,0898 g gaben, bei 50° getr., 0,2135 CO_2 und 0,0470 H_2O .

II. 0,1285 g „ 0,3075 CO_2 und 0,0724 H_2O .

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_7N$	Gef.	
		I	II
C	65,31	64,84	65,26
H	6,12	5,82	6,26

Versuche zum Nachweis der Ketogruppe mit Semicarbazid und Phenylhydrazin verliefen resultatlos.

Jodmethylat des Cotarnyl-des-N-methyloxycotarnins,

$C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3OH \cdot CH_3J$.

Die Oxybase wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl 1 $\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade digeriert und dann der Alkohol langsam verdunstet, wobei ein Jodmethylat mit dem Schmelzp. 160—162° auskrystallisierte, das in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich war.

0,1910 g gaben 0,0763 AgJ.

Ber. für $C_{25}H_{30}O_7NJ$	Gef.
J	21,79
	21,59

Mit Silberoxyd entjodet, spaltete das Filtrat beim Kochen mit Kali leicht Trimethylamin ab. Das sich hierbei bildende Öl erstarrte nach öfterem Waschen mit Wasser, konnte aber nicht umkrystallisiert werden und wurde nicht weiter untersucht.

Des-N-methylisobihydrocotarnin, $C_{25}H_{30}O_6N_2$.

10 g Isobihydrocotarninmonojodmethylat wurden in 50 ccm Wasser, in welchem überschüssiges Silberoxyd aufgeschlämmt war, langsam eingetragen, hierauf bis zur völligen Umsetzung digeriert, abfiltriert und nachgewaschen. In das ungefähr 100 ccm betragende Filtrat wurden etwa 30 g Kaliumhydroxyd eingetragen und 10 Minuten lang über freier Flamme gekocht, wobei sich ein in der Kälte erstarrendes Öl abschied. Nach dem Trocknen auf Ton wurde das Produkt mit Äther extrahiert und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Rhombische Säulen vom Schmelzp. 136° , in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin und Methylalkohol schwer, in Wasser unlöslich.

0,1122 g gaben 0,2726 CO_2 und 0,0668 H_2O .

	Ber. für $C_{25}H_{30}O_6N_2$	Gef.
C	66,08	66,26
H	6,6	6,62

Eine 5 prozentige essigsaure Lösung der Base zeigte im 2 dm-Rohr keine Drehung.

Versuche, an die Base 1 Mol. Brom anzulagern, hatten keinen Erfolg. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wurde unverändert zurückgewonnen, gleichgültig, ob man Eisessig oder Chloroform als Lösungsmittel anwandte.

0,45 g Des-Isobase wurden in genau der gleichen Weise wie die isomere, bei 122° schmelzende Base mit Kaliumbichromat oxydiert. Man erhielt auch hierbei 0,2 g Cotarnin.

Das Chlorhydrat und Bromhydrat der Des-Isobase erwiesen sich als sehr leicht löslich.

Das *Jodhydrat*, $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot 2HJ$, krystallisierte aus Alkohol in Nadeln, die bei $146-149^{\circ}$ schmolzen.

0,1855 g gaben 0,1215 AgJ.

	Ber. für $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot 2HJ$	Gef.
J	35,77	35,36

Des-N-methylisobihydrocotarninmonojodmethylat,



Wird die Des-Isobase, in Äther gelöst, mit der für 1 Mol. berechneten Menge Jodmethyl versetzt, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer festen Masse, die aus Alkohol in würfelförmigen Krystallen vom Schmelzp. $159-162^{\circ}$ krystallisiert, in Salzsäure löslich und durch Ammoniak wieder fällbar ist.

I. 0,1423 g gaben 0,2716 CO_2 und 0,0744 H_2O .

II. 0,3842 g „ 0,1534 AgJ.

	Ber. für $C_{25}H_{30}O_6N_2J$	Gef.	
		I	II
C	52,35	52,05	—
H	5,53	5,81	—
J	21,31	—	21,58

Wird die Des-Isobase mit überschüssigem Jodmethyl längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert, so scheiden sich Krystalle ab, von denen ein Teil in absolutem Alkohol schwer, der andere sehr leicht löslich ist. Der schwer lösliche Anteil erwies sich mit dem oben beschriebenen Monojodmethylat (Schmelzp. $159-161^{\circ}$) identisch.

Der leicht lösliche Teil zeigte jedoch einen Schmelzpunkt von $177-178^{\circ}$ und krystallisierte in feinen Nadeln. Dieselben Resultate wurden erhalten, als man an Stelle von absolutem Alkohol Essigsäure zur Umkrystallisation benutzte. Die Vermutung, daß das Dijodmethylat vorliege, wurde durch die Analysen nicht bestätigt, da im Durchschnitt $C = 41,9$, $H = 5,75$, $J = 30,2$ gefunden wurde, während sich für $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot 2CH_3J$ berechnet: $C = 43,9$, $H = 4,8$, $J = 34,4$. Weitere Versuche wurden mit der Substanz nicht vorgenommen.

Di-des-N-methylisobihydrocotarnin.

8 g Des - N - methylisobihydrocotarninjodmethylat (Schmelzp. 159—162°) wurden mit 40 ccm Wasser und überschüssigem Silberoxyd in der Wärme entjodet und in das 80 ccm betragende Filtrat unter heftigem Aufkochen etwa 30 g Kali eingetragen. Es schied sich eine ölige Masse ab, die in der Hitze erstarrte und auf Ton gepreßt wurde. Zur Reinigung löst man in einigen Kubikzentimetern heißem absolutem Alkohol und einigen Tropfen Eisessig und fällt nach dem Erkalten mit Ammoniak. Ausbeute 5,9 g. Die Base ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol; schwer in Alkohol, Ligroin und Methylalkohol; unlöslich in Wasser. Durch Auflösen in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von Ammoniak ließ sie sich in säulenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 218—220° erhalten.

0,1464 g gaben, bei 130° getrocknet, 0,3573 CO₂ und 0,0870 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₃₂ O ₆ N ₂	Gef.
C	66,67	66,56
H	6,83	6,6

Das Chlor- und Bromhydrat ist leicht löslich, das Jodhydrat krystallisiert in Büscheln von kleinen Prismen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Zersetzungspunkt bei 248°.

Di-des-N-methylisobihydrocotarninmonojodmethylat,

Fügt man zur Di-des-isobase, in Äther gelöst, die berechnete Menge Jodmethyl, so scheidet sich bald ein Jodmethylat ab, das aus Alkohol in Würfeln krystallisiert und unter vorheriger Sinterung bei 156—158° schmilzt.

0,3107 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,1236 AgJ.

	Ber. für C ₂₇ H ₃₅ O ₂ N ₆ J	Gef.
J	20,82	21,49

Auch bei Zugabe einer überschüssigen Menge von Jodmethyl wurde das eben beschriebene Monojodmethylat gebildet, das auf Zusatz von Natriumäthylat- äußerst

leicht Trimethylamin abspaltete. Man gelangte hierbei zu dem bei 68—71° schmelzenden Cotarnyliden-des-N-methylhydrocotarnin, das auch beim Abbau des Di-des-N-methylbihydrocotarnins erhalten worden war.

Zur Kenntnis der Ketene.

[Fünfte Abhandlung.]¹⁾

Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls;

von *H. Staudinger* und *N. Kon.*²⁾

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 26. Juni 1911.)

I. Einleitung.

Wie in einer Reihe von Mitteilungen beschrieben worden ist, kann sich Diphenylketen an Carbonylverbindungen unter Bildung von β -Lactonen anlagern; und zwar sind im Gegensatz zu den gesättigten Ketonen hauptsächlich die Chinone³⁾ und einige ungesättigte Ketone⁴⁾, wie Dibenzalaceton zu dieser Umsetzung befähigt. β -Lactone wurden nur bei den Chinonen isoliert und sind in der dritten Abhandlung⁵⁾ genauer beschrieben worden. Bei den übrigen ungesättigten Ketonen wurden nur Zerfallsprodukte der Lactone, nämlich Äthylenderivate und Kohlensäure⁶⁾ erhalten.

¹⁾ Vorige Abhandlung, diese Annalen **380**, 278 (1911).

²⁾ N. Kon, Dissertation, Karlsruhe 1911.

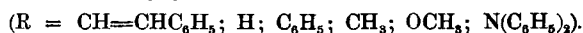
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1355 (1908).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1494 (1908).

⁵⁾ Staudinger u. Bereza, diese Annalen **380**, 243 (1911).

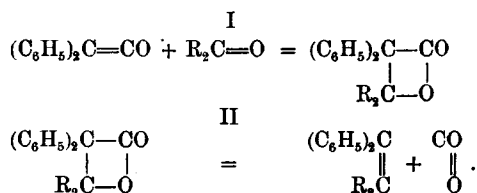
⁶⁾ Vgl. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2211 (1883).

Da das Additionsvermögen des Carbonyls bei den verschiedenen Verbindungen sehr stark differierte, so wurde weiter versucht¹⁾, die Abhängigkeit desselben von den benachbarten Substituenten festzustellen. Es wurden deshalb einige Aldehyde und Ketone unter gleichen Bedingungen mit Diphenylketen zur Reaktion gebracht; und zwar ungesättigte Verbindungen von folgender allgemeiner Zusammensetzung:



Die erhaltenen Resultate waren nicht eindeutig, weil bei den angegebenen Verbindungen das Keten nicht nur mit der Carbonylgruppe in Reaktion tritt, sondern infolge der Kohlenstoffdoppelbindung noch eine Nebenreaktion stattfindet; doch ließen die Resultate erkennen, daß die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in der Tat von Substituenten stark beeinflußt wird, und es erschien deshalb eine weitere Prüfung der Frage interessant. Es wurden zuerst einige einfach gebaute Körper untersucht, wie Benzophenon und Fluorenon, bei denen Nebenreaktionen nicht möglich waren, um festzustellen, ob überhaupt ein einwandfreier Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den verschiedenen Verbindungen möglich sei.

Die Methode war die gleiche, wie die früher angewandte: Die Ketone wurden mit Diphenylketen in Form von Diphenylketen-Chinolin bei konstanter Temperatur (131°) zur Reaktion gebracht, und durch Messen der entwickelten Kohlensäuremenge das Fortschreiten der Reaktion beobachtet, die nach folgender Gleichung verläuft:



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4250 (1909).

Die hohe Reaktionstemperatur war deshalb notwendig, weil einmal bei tiefer Temperatur die Reaktionen in der Regel nur sehr träge verlaufen. Weiter kann die Kohlensäuremenge nur dann ein Maß für die Anlagerung (Reaktion I) abgeben, wenn die Zersetzung der Lactone (Reaktion II) im Vergleich dazu mit unendlich großer Geschwindigkeit verläuft, und diese Bedingung ist nur bei höherer Temperatur vorhanden.¹⁾

Die Reaktion ist bimolekular; wenn also bei Anwendung von molekularen Mengen die Konstanten

$$K_2 = \frac{x}{t(a-x) \cdot a}$$

gleich sind, so folgt daraus, daß keine Nebenreaktionen eintreten, die auf die meßbare Geschwindigkeit von Einfluß sind. Dasselbe gilt bei monomolekularem Reaktionsverlauf, den man durch Anwendung eines großen Überschusses des einen Komponenten erreichen kann; und zwar wurde bei den Versuchen das Keten-Chinolin in zehnfachem Überschuß angewandt.

$$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

K_1 und K_2 waren bei Fluorenon und Benzophenon in den ersten Stunden der Reaktion annähernd konstant; bei längerer Dauer des Versuchs zeigen die Konstanten einen Gangunterschied. Die für beide Körper erhaltenen Werte weichen aber so stark voneinander ab, daß jene Differenzen nicht ins Gewicht fallen; und interessant ist, daß bei Fluorenon die Konstanten viel größer sind, als bei Benzophenon, worauf später noch weiter eingegangen wird.

$k_1 \cdot 10^3 = 1,8$	$k_1 \cdot 10^3 = 10,3$
$k_2 \cdot 10^4 = 1,4$	$k_2 \cdot 10^4 = 13,2$
Benzophenon	Fluorenon

¹⁾ Keten-Chinolin polymerisiert sich bei 131° sehr langsam, rascher dagegen bei 180—200°. Im Verlauf der Arbeit wurde aber gefunden, daß durch Anwesenheit bestimmter Körper die Polymerisation katalytisch beschleunigt wird und dann auch bei niedriger Temperatur, 131°, sehr weitgehend stattfindet; über die Polymerisationsprodukte vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 44, 529—530 (1911).

Das Sinken der Konstanten bei längerer Dauer des Versuchs kann durch die allmähliche Polymerisation des Diphenylketen-Chinolins verursacht sein¹⁾, ein Mißstand, der bei allen Messungen eintritt.²⁾ Doch erschien die Methode für den vorliegenden Zweck genügend zuverlässig, und es wurde deshalb eine größere Reihe von Carbonylverbindungen in gleicher Weise untersucht. Übereinstimmende Konstanten wurden zwar in den meisten Fällen — auch wegen anderer Nebenreaktionen — nicht erhalten.³⁾ Alsdann wird im theoretischen Teil der folgenden Arbeit in der Regel nur die in der ersten Stunde mit Diphenylketen umgesetzte Menge der Carbonylverbindung, die sich aus der abgespaltenen Kohlensäuremenge berechnen läßt, in Prozenten angegeben.

II. Erklärung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit.

Bevor auf die einzelnen Resultate eingegangen wird, seien noch einige Bemerkungen, die für die gesamte Arbeit gelten, vorausgeschickt. Die bei den einzelnen Carbonylverbindungen beobachtete verschiedene Anlagerungsgeschwindigkeit kann man nur schwer auf einheitliche Gesichtspunkte zurückführen. Wenn man von katalytischen Einflüssen absieht, die den Wert von Geschwindigkeitsmessungen illusorisch machen können, dann wären einmal *sterische Einflüsse* in Betracht zu ziehen. Für die höhere Reaktionsfähigkeit des Fluorenon's im Gegensatz zum Benzophenon könnte eine gleiche Er-

¹⁾ Die Polymerisationsprodukte reagieren mit den Carbonylverbindungen nicht.

²⁾ Ein weiterer Fehler könnte dadurch entstehen, daß das Keten-Chinolin nicht völlig bei 131° in freies Keten und Chinolin dissoziiert ist.

³⁾ Im theoretischen Teil werden die Konstanten auch dann noch angegeben, wenn sie einen geringen Gangunterschied zeigen, weil in der Regel die Konstanten der verschiedenen Verbindungen zueinander sehr viele größere Unterschiede aufweisen.

klärung angewandt werden, wie sie Biltz¹⁾ beim Dibiphenyläthylen im Vergleich zum Tetraphenyläthylen vorgeschlagen hat. Die beim Benzophenon durch die Phenyle verursachte sterische Hinderung könnte beim Fluorenon durch Festlegung der Phenyle im Fünfring aufgehoben sein. Diese Erklärung erscheint wenig wahrscheinlich, denn, wie die folgende Arbeit zeigt, können derartige *sterische Einflüsse keine Rolle* spielen, da eine Reihe substituierter Benzophenone, wie z. B. Michlers Keton²⁾, sehr reaktionsfähig sind.³⁾

Wenn also räumliche Einflüsse für die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht maßgebend sind, so ist der Grund dafür in dem Zustand des Carbonyls selbst zu suchen. Man kann einmal annehmen, daß durch benachbarte Substituenten die *basischen Eigenschaften des Carbonyls verstärkt oder abgeschwächt* werden. Das Diphenylketen kann als inneres Säureanhydrid, und somit als negative Gruppe aufgefaßt werden; es wird sich also an stärker basische Carbonyle leichter an-

¹⁾ Biltz suchte zu erklären, daß die Äthylenbindung im Dibiphenyläthylen im Gegensatz zu der im Tetraphenyläthylen Brom addiert. Diese Annalen 296, 233 (1897).

²⁾ Vgl. Abschnitt V.

³⁾ Bei einer Reihe von Reaktionen nahm man früher an, daß sterische Einflüsse bedingend für die Art des Reaktionsverlaufs seien; jetzt werden aber gerade bei typischen Beispielen Versuche gemacht, andere Erklärungen herbeizuziehen: So nimmt Michael (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 310 [1909]) bei der Esterifizierung von o-substituierten Benzoesäuren an, daß nicht räumlich-mechanische Einflüsse ihr abweichendes Verhalten hervorrufen, sondern daß dies durch die chemische Natur der Substituenten verursacht sei. Ebenso sind von dem einen von uns Versuche gemacht worden (diese Annalen 380, 246 [1911]), das verschiedene Verhalten von substituierten Chinonen nicht durch „sterische Hinderungen“ zu erklären, wie es Kehrman tat (Journ. prakt. Chem. 40, 257 [1889], vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4357 [1908]), sondern es mit der ungesättigten Natur des Carbonyls in Zusammenhang zu bringen. Über sterische Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe vgl. ferner Petrenko und Krischenko: Journ. prakt. Chem. 81, 314 (1910); 83, 194 (1911).

lagern, als an schwächer basische. In der Tat reagiert auch Dibenzalaceton, ebenso auch Fluorenon¹⁾, Körper, die leicht Komplexverbindungen liefern, die als Oxoniumsalze aufzufassen sind, viel schneller als Phoron und Benzophenon, die diese Eigenschaft nicht zeigen.²⁾

In anderen Fällen bietet aber diese Betrachtungsweise Schwierigkeiten, worauf schon in einer früheren Mitteilung hingewiesen wurde.³⁾

Man kann darum vorläufig derartige Änderungen des positiven oder negativen Zustandes, die ja zweifellos eine Rolle spielen, außer acht lassen und die *verschiedene Reaktionsfähigkeit* bei den einzelnen Carbonylverbindungen lediglich so auffassen, als ob sie nur *durch einen verschieden ungesättigten Zustand des Carbonyls verursacht wäre*.

Die Reaktionsfähigkeit eines Körpers wird immer von zwei Faktoren abhängen; einmal von dem elektrischen Gegensatz zu dem zweiten Körper, mit dem er in Reaktion tritt, dann von seinem ungesättigten Zustand. In der Unmöglichkeit, beide Faktoren zu trennen, liegt eine der Hauptschwierigkeiten in der Beurteilung von organischen Reaktionen. Während bei den anderen Elementen der elektrische Gegensatz von wesentlicher Bedeutung für die Reaktion ist, wird man gerade bei den *organischen Verbindungen, wegen der Mittelstellung der Kohlenstoffs*, vorläufig diesen Gesichtspunkt zurückstellen können.

Auch bei Thieles Theorie⁴⁾ finden ja Änderungen des elektrochemischen Charakters keinen speziellen Ausdruck, und der verschiedene ungesättigte Zustand könnte nach ihr durch eine *verschiedene Stärke der Partial-*

¹⁾ Beim Fluorenon hat Kurt H. Meyer festgestellt (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 157 [1910]), daß es im Gegensatz zum Benzophenon farbige Komplexverbindungen mit Zinnchlorid liefern kann. Vgl. aber Pfeiffer, diese Annalen **383**, 92 (1911).

²⁾ Vgl. die Angaben Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1495 (1908).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4250 (1909).

⁴⁾ Diese Annalen **306**, 87 (1899).

valenzen¹⁾ ausgedrückt werden.²⁾ Eine derartige Auffassung wurde der folgenden Arbeit zugrunde gelegt. Ist sie im wesentlichen zutreffend, dann müßten die gegen Diphenylketen reaktionsfähigeren Verbindungen sich gegen andere Körper auch ebenso verhalten. Von diesem Gesichtspunkt aus läßt sich auch verstehen, daß die reaktionsfähigen, d. h. danach die Verbindungen mit ungesättigtem Carbonyl, leicht Oxoniumsalze bilden; denn überträgt man die Vorländerschen Ansichten³⁾ über die Salzbildung bei Aminen auch auf das Sauerstoffatom, so stellt die Oxoniumsalzbildung einen Additionsvorgang dar, und es muß das ungesättigtere Sauerstoffatom, also das ungesättigtere Carbonyl, das additionsfähigere sein.⁴⁾

¹⁾ Auch Thiele (diese Annalen 306, 87 [1899]) hat die Annahme ausgesprochen, daß die Partialvalenzen verschieden stark sein können; vgl. die Naphthalinformel.

²⁾ Auch in Werners Theorie der organischen Verbindungen wird ja unter Außerachtlassung der elektrischen Unterschiede die Energie der Atome als einheitlich betrachtet. Die Verschiedenheit des ungesättigten Zustandes könnte man hier auf eine verschiedene Größe der Restaffinitätsbeträge zurückführen, vgl. Vierteljahrsschrift der Naturf. Ges. i. Zürich 36, 129 (1891); ferner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1905.

Endlich kann, worauf schon früher hingewiesen worden ist (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4252 [1909]), nach der modernen Valenztheorie, die hauptsächlich von Stark (Jahrbuch f. Radioaktivität u. Elektronik 5, 124 auf Erscheinungen in der organ. Chemie ausgedehnt ist, der verschiedene Sättigungsrad einer Doppelbindung durch eine mehr oder weniger starke Lockerung von Valenzelektronen erklärt werden. (Vgl. Pauly und v. Buttlar, diese Annalen 383, 254 [1911]).

³⁾ Nach Vorländer beruht die Bildung von Ammoniumsalzen aus Aminen nicht auf der basischen Natur, sondern auf dem ungesättigten Zustand des dreiwertigen Stickstoffs. Diese Annalen 345, 251 (1906).

⁴⁾ Vgl. dazu Pfeiffer, diese Annalen 376, 285 (1910) und 383, 92 (1911).

III. Farbe und Konstitution.

Das Auftreten von Farbe bei organischen Körpern ist an das Vorhandensein von gewissen ungesättigten Gruppen, von Chromophoren, gebunden; es ist deshalb zu erwarten, daß mit der *Steigerung des ungesättigten Zustandes einer chromophoren Gruppe* sich auch *die Farbe vertieft*.¹⁾

Bei den untersuchten Carbonylverbindungen wurde beobachtet, daß die Farbe der Körper mit dem ungesättigten Zustand der chromophoren C:O-Gruppe in Zusammenhang steht²⁾, derart, daß die farbigen Körper ein ungesättigteres Carbonyl haben als die entsprechend gebauten farblosen³⁾, und weiter, daß Einflüsse, die die Farbe vertiefen, auch den ungesättigten Zustand der C:O-Gruppe verstärken.⁴⁾ So kann die tiefere Farbe

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Pfeiffer ist (vgl. diese Annalen 383, 92 [1911]) zu ähnlichen Schlußfolgerungen gekommen; es sei aber darauf hingewiesen, daß schon früher (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4253 [1909]) derselbe Gedanke von dem einen von uns ausgesprochen wurde.

²⁾ Stobbe hat nachgewiesen (vgl. diese Annalen 370, 99 [1909]), daß bei Derivaten des Dibenzalacetons ein Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und der Basizität der Körper besteht; aber die Versuche können auch in dem obigen Sinne gedeutet werden, wenn man annimmt, daß die basischere Verbindung das ungesättigtere Carbonyl hat.

³⁾ Natürlich gilt dies nur bei Verbindungen, die möglichst analog gebaut sind, und unter der Bedingung, daß keine neuen chromophoren Gruppen in das Molekül eintreten.

⁴⁾ Bei der Beständigkeit der Farbstoffe könnte die Annahme eines solchen Zusammenhangs paradox erscheinen. Für das Auftreten von Farbe sind aber noch andere Einflüsse maßgebend; z. B. sind viele Farbstoffe meri-chinoide Verbindungen. Je ungesättigter ein Körper ist, um so mehr wird er aber zur Bildung von meri-chinoiden Verbindungen befähigt sein, also seine Farbe wird indirekt doch auf seine ungesättigte Natur zurückgeführt werden können. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1458 (1908). Bei vielen Farbstoffen wird der meri-chinoide Ausgleich intramolekular erfolgen; vgl. Baeyers Erklärung der Färbung der Triphenylmethanfarbstoffe; diese Annalen 354, 152 (1907).

des Fluorenons¹⁾ darauf zurückgeführt werden, daß die chromophore Carbonylgruppe ungesättigter ist als beim Benzophenon.

IV. Vergleich von Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten.

Um die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls bei einfachen Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten kennen zu lernen, wurde der Einfluß einer Anzahl gleicher Substituenten auf verschiedene carbonylhaltige Reste untersucht, und zwar wurde eine Reihe Benzoylverbindungen (I), Methoxybenzoyl- (II) und Dimethylamidobenzoylverbindungen (III) mit Diphenylketen in molekularen Mengen zur Reaktion gebracht, und schließlich wurden Cinnamoylverbindungen (IV), die schon früher z. T. geprüft worden waren²⁾, nochmals unter den gleichen Bedingungen wie jene Körper untersucht. Bei den Benzoyl- und Methoxybenzoylverbindungen wurden teilweise übereinstimmende Konstanten erhalten; nicht dagegen bei den Dimethylamidobenzoylverbindungen, und dies wohl deshalb, weil das Diphenylketen polymerisiert wird; ferner nicht bei den Cinnamoylverbindungen, worauf im VI. Abschnitt noch näher eingegangen wird. In der folgenden Tabelle ist darum nur die in der ersten Stunde umgesetzte Menge der Verbindungen angegeben.

¹⁾ Man kann annehmen, daß die Äthylenbindungen des Diphenylenrestes infolge der Fünfringbildung ungesättigter sind, als die der beiden Phenyle im Benzophenon und daß sie deshalb stärker auf das Carbonyl einwirken und dieses ungesättigter machen. (Vgl. Abschnitt VI und Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4249 [1909].) Ein Versuch, das abweichende Verhalten der Fluorenonderivate durch Thieles Theorie zu erklären, findet sich in der Dissertation von F. Henle, München 1902. Ebenso könnte man die Farbe des Dibiphenylenäthylens darauf zurückführen, daß es im Gegensatz zu dem farblosen Tetraphenyläthylen ungesättigtere Äthylenbindungen enthält. Vgl. Anm. 1 auf S. 42. Über die Reduktion der Fluorenoderivate vgl. ferner Thiele und Brückner, diese Annalen 347, 250 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4249 (1909).

Substituent	I	II	III	IV
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ Proz.	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{O}$ Proz.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{O}$ Proz.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$ Proz.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	31,4	32,2	52,3	69,0
H	3,8	17,8	53,0	38,3
$\text{C}\equiv\text{N}$	2,2	—	—	52,6
C_6H_5	1,4	4,2	37,8	31,4
CH_3	2,2	4,9	11,4	16,3
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,5	2,5	12,2	11,4
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,5	—	—	4,8
OCH_3	0,2	1,1	4,0	1,3
Cl	0,2	0,2	1,6	4,0

Die Resultate der vorstehenden Tabelle erlauben, da zum großen Teil keine Konstanten zu erhalten waren, zwar keine definitiven Rückschlüsse über die Beeinflussung des Carbonyls durch Substituenten; aber da in zahlreichen Fällen gleiche Substituenten gleiche Erscheinungen hervorrufen, so sind doch eine ganze Reihe Beziehungen zu erkennen.

So zeigen einmal die einander entsprechenden Verbindungen mit gleichen Substituenten in den Reihen 1—4 große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, worauf später im VI. und VIII. Abschnitt noch näher eingegangen wird. Dann aber geht weiter aus den Resultaten deutlich hervor, daß die verschiedenen Substituenten das Carbonyl ganz verschieden beeinflussen; in den vier Gruppen aber in annähernd gleicher Richtung.

Am *reaktionsfähigsten* ist das Carbonyl bei *Nachbarschaft der Cinnamerylgruppe*. Es folgen die Aldehyde, dann die Verbindungen mit der C_6H_5 -Gruppe. Wie das Methyl die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Vergleich zum Phenyl beeinflusst, kann man nach vorliegenden Resultaten nicht sagen, da in keinem Falle Konstanten erhalten wurden. Die *Säurederivate* endlich haben in der Regel ein *wenig reaktionsfähiges Carbonyl*. Am reaktionsträgststen ist es bei den Säureestern und -chloriden.¹⁾ Auffallend

¹⁾ Die geringe Reaktionsfähigkeit der Säurechloride beruht nicht etwa darauf, daß dieselben sich mit dem Keten sehr rasch in

ist, daß die Säurecyanide in bezug auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls sich nicht wie Säurederivate, sondern eher wie ungesättigte Ketone verhalten.¹⁾

Betrachtet man in dieser Gruppe die elektrische Natur der verschiedenen Substituenten und ihren Einfluß auf das Carbonyl, so erkennt man keine Beziehungen zwischen diesen Faktoren. So ist der Einfluß des negativen Chlors und Cyans gerade entgegengesetzt. Dagegen wirkt die positive Diphenylamidogruppe ungefähr in gleicher Weise wie Chlor. Unverständlich bleibt ferner die besondere Wirkung der Cinnamerylgruppe. Solche Beobachtungen führten gerade dazu, in der Arbeit von dem elektrischen Einfluß der Substituenten auf das Carbonyl abzusehen und nur die ungesättigte Natur des Carbonyls in Betracht zu ziehen.

Verallgemeinert man diese Beobachtungen und ordnet die Carbonylverbindungen entsprechend der Reaktionsfähigkeit ihres Carbonyls, so ergibt sich folgende Reihe.

Chinone ²⁾	sehr reaktionsfähig	farbig
ungesättigte Ketone	↓	↓
Aldehyde	abnehmend	
aromatische Ketone	↓	↓
Säurederivate . .	wenig reaktionsfähig	farblos

Diese Anordnung entspricht auch z. T. den allgemein gemachten Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Die Säurederivate zeigen die Carbonylreaktionen am wenigsten ausgeprägt, die Aldehyde sind reaktionsfähiger als die aromatischen Ketone; nur bei

anderer Weise umsetzen; Diphenylketen tritt mit Benzoylchlorid unter den Versuchsbedingungen nicht in Reaktion. Das Reaktionsprodukt aus Dimethylamidobenzoylchlorid und Diphenylketen muß dagegen noch näher untersucht werden.

¹⁾ Da beim Benzoylcyanid übereinstimmende Konstanten erhalten wurden, so deutet das darauf hin, daß keine Nebenreaktionen stattfinden, daß also die $C\equiv N$ -Bindung mit dem Keten nicht in Reaktion tritt.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1355 (1908) und diese Annalen 380, 243 (1911).

den Chinonen und ungesättigten Ketonen war die hohe Reaktionsfähigkeit anfangs auffallend, weil diese Verbindungen in der Regel keine Carbonylreaktionen zeigen. Im VI. Abschnitt wird aber der Versuch gemacht, dies abweichende Verhalten zu erklären.

Die erste Tabelle läßt weiter erkennen, daß zwischen der Farbe der Verbindungen und dem ungesättigten Zustand des chromophoren Carbonyls ein Zusammenhang besteht: bei den farbigen ungesättigten Ketonen und Chinonen ist es ungesättigt im Gegensatz zu den farblosen Säurederivaten.¹⁾

V. Aliphatische Aldehyde und Ketone.

Der Einfluß des Methyls, also des aliphatischen Substituenten konnte nicht festgestellt werden, und zwar infolge von Nebenreaktionen, die einen unnormalen Reaktionsverlauf verursachen. Beim Acetophenon wurde so beobachtet, daß das Diphenylketen stark polymerisiert wird. Das gleiche fand beim Formaldehyd und Acetaldehyd statt, so daß man allgemein annehmen kann, daß Verbindungen, die neben dem Carbonyl einen aliphatischen Rest enthalten, das Keten polymerisieren.

Auch bei den Derivaten des Acetophenons, die in größerer Anzahl untersucht wurden, stimmen die Konstanten häufig nicht überein; ebenso auch bei einer Reihe anderer Ketone, wie Dibenzylketen, Campher und ferner bei dem Önanthol. Wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, reagieren alle Verbindungen sehr wenig, und es scheint danach, daß allgemein das Carbonyl bei Nachbarschaft einer CH_3 - bzw. CH_2R - oder CHR_2 -Gruppe gegen Diphenylketen sehr wenig ungesättigt ist²⁾; eine auffallende Tatsache, da sonst β -Ketonester,

¹⁾ Allerdings sind die weniger reaktionsfähigen aromatischen Ketone oft tiefer gefärbt als die entsprechenden Aldehyde.

²⁾ Die Farblosigkeit der aliphatisch substituierten Verbindungen könnte mit dem relativ gesättigten Zustand des Carbonyls in Zusammenhang stehen.

z. B. Benzoylessigester, hauptsächlich aber aliphatische Aldehyde, sehr leicht Umsetzungen am Carbonyl erleiden.¹⁾

Derivate des Acetophenons	Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.	Sonstige Aldehyde und Ketone	Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.
$C_6H_5C=OCH_3$	2,2	$CH_3(CH_2)_5C=OH$	1,4
$C_6H_5C=OCH_2C_6H_5$	0,6	$(C_6H_5CH_2)_2C=O$	0,6
$C_6H_5C=OCH(OCH_3)C_6H_5$	0,7	Campher	etwa 0,5
$C_6H_5C=OCH_2COCH_3$	0,8		
$C_6H_5C=OCH_2COOC_2H_5$	1,8		

Ersetzt man aber bei der dem Carbonyl benachbarten aliphatischen Gruppe alle Wasserstoffatome durch Chlor, so zeigen diese Verbindungen einen normaleren Reaktionsverlauf.

	Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.	$k_2 \cdot 10^4$		Umgesetzte Menge in der ersten Stunde. Proz.	$k_2 \cdot 10^4$
$CCl_3C=OH$	4,4	4,4	$CH_3(CH_2)_5C=OH$ ²⁾	1,4	—
$C_6H_5C=OCCl_3$	6,1	6,5	$C_6H_5C=OCH_3$	2,2	—
$C_6H_5C=OCCl_2C_6H_5$	1,6	1,6	$C_6H_5C=OCH_2C_6H_5$	0,6	—

Wie aus vorstehender Tabelle hervorgeht, ist das Carbonyl in den chloresubstituierten Verbindungen scheinbar reaktionsfähiger als in den wasserstoffs-substituierten; aber vielleicht nur deshalb, weil keine Nebenreaktionen stattfinden, und es ist noch weiter zu untersuchen, ob nicht nur die Verbindungen, deren Carbonyl mit einem primären oder sekundären aliphatischen Rest verbunden

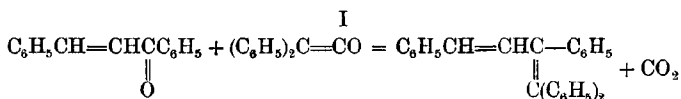
¹⁾ Die große Reaktionsfähigkeit der β -Ketonester in sonstigen Fällen könnte ja auf einer primären Umlagerung in die Enolform beruhen. Bei den Aldehyden geht aber die stark ungesättigte Natur des Carbonyls aus ihrer Autoxydierbarkeit und Polymerisationsfähigkeit hervor.

²⁾ Dem Chloral sollte eigentlich Acetaldehyd gegenübergestellt werden; da derselbe aber nicht gemessen werden konnte, so wurde Önanthol vergleichsweise angeführt.

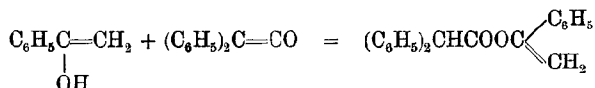
ist, zu Nebenreaktionen neigen¹⁾, und ob sie nicht infolgedessen so auffallend träge mit Diphenylketen reagieren.

VI. Ungesättigte Ketone.

Nach den Resultaten der ersten Tabelle sind allgemein die Cinnamoylverbindungen reaktionsfähiger als die entsprechenden Benzoylverbindungen. (Vgl. Reihe IV und I der Tabelle auf S. 47). Durch Nachbarschaft der Cinnamerylgruppe wird also allgemein das Carbonyl ungesättigter, als durch Nachbarschaft des Phenyls. Bei den verschiedenen Cinnamoylverbindungen läßt sich dagegen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht genau vergleichen, weil bei diesen das Keten außer an der Carbonylgruppe, also in 1,2-Stellung, auch in 1,4-Stellung sich anlagern kann. So wird beim Benzalacetophenon neben dem normalen Additionsprodukt, dem Tetraphenylbutadien (I), noch ein Körper von der Zusammensetzung 1 Benzalacetophenon + 1 Diphenylketen erhalten, der früher²⁾ als Cyclobutanderivat (Formel II) aufgefaßt wurde, der aber nach neueren Untersuchungen³⁾ ein δ -Lacton, wie es Gleichung III wiedergibt, darstellt.



¹⁾ Außer in der katalytischen Beeinflussung der Polymerisation des Diphenylketens durch die aliphatischen Verbindungen kann diese Nebenreaktion darin bestehen, daß derartige Verbindungen in der Enolform mit dem Keten reagieren unter Bildung von Enolestern:

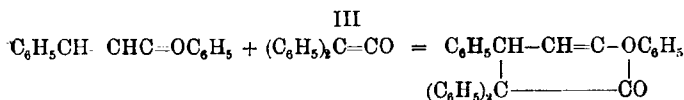
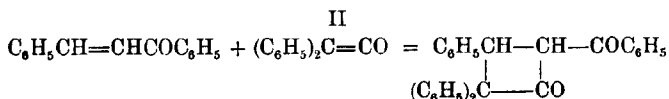


Solche Produkte waren zwar nicht zu isolieren, doch sind Andeutungen für ihre Bildung vorhanden.

Über die Enolform der Aldehyde vgl. Mannich und Hâncu, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 564 (1908); Semmler, ebenda **42**, 584 (1909); ferner aber A. Wohl und R. Maag, ebenda **43**, 3291 (1910).

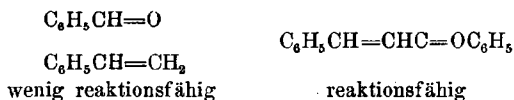
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4249 (1910).

³⁾ Nach Versuchen von Herrn C. Endle.



Da man den Umfang der δ -Lactonbildung nicht bestimmen kann, so läßt sich aus der Größe der Reaktion I, die ja gemessen wird, nicht auf den ungesättigten Zustand des Carbonyls schließen; eine geringe Reaktion an der Carbonylgruppe kann, wie später (vgl. Abschnitt IX) an Beispielen gezeigt wird, dadurch verursacht sein, daß sich das Keten sehr leicht in 1,4-Stellung anlagert.

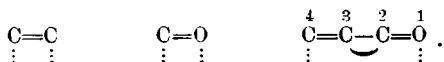
Bemerkenswert bei den ungesättigten Carbonylverbindungen bleibt die hohe Reaktionsfähigkeit, nicht nur des Carbonyls, sondern des ganzen konjugierten Systems. Denn sowohl die Carbonylgruppe, wie die Äthylenbindung reagieren allein nicht leicht mit Keten; so treten z. B. Benzaldehyd, bzw. Benzophenon, wie Styrol oder Diphenyläthylen nur sehr langsam mit Keten in Reaktion.



Diese besondere Reaktionsfähigkeit des konjugierten Systems tritt vor allem an den Enden, also in 1,4-Stellung in Erscheinung; man könnte das nach Thieles Theorie so ausdrücken, daß die *Partialvalenzen, die am mittleren Kohlenstoffatom verschwunden sind, an den Enden in verstärktem Maße auftreten.*¹⁾ Das Schema einer konjugierten

¹⁾ Allerdings wird die Valenzenergie, die an den mittleren Kohlenstoffatomen durch Ausgleich der Partialvalenzen verloren geht, nicht völlig an den Enden wieder auftreten, denn nach Untersuchungen von Auwers, Roth und Eisenlohr, diese Annalen **373**, 267 (1910) und Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910), haben die Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung eine geringere Verbrennungswärme, als solche mit zwei einfachen, nicht konjugierten Doppelbindungen; sie sind danach also energieärmer.

Doppelbindung im Vergleich zur einfachen Doppelbindung wäre also folgendes, z. B.



Wenn danach allgemein in einem konjugierten System das erste und vierte Kohlenstoffatom zu Additionen ganz besonders befähigt sind, so läßt sich vorläufig doch nicht übersehen, ob tatsächlich die Addition in 1,4-Stellung oder in 1,2- bzw. in 3,4-Stellung eintritt.¹⁾

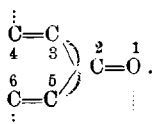
In unserem Falle tritt die δ -Lactonbildung (1:4-Addition) um so mehr ein, je ungesättigter das vierte Kohlenstoffatom unter dem Einfluß geeigneter Substituenten wird, wofür im IX. Abschnitt Beispiele angegeben werden.²⁾ Dagegen wird die Addition an das Carbonyl, also in 1:2-Stellung dann besonders begünstigt, wenn durch Substituenten das Sauerstoffatom sehr ungesättigt wird, wofür, außer den Beispielen im IX. Abschnitt, das Verhalten der Körper mit gekreuzter Doppelbindung als Beweis dient.

Bei einem gekreuzten System wirken drei Doppelbindungen benachbart zusammen, deshalb ist dies allgemein ungesättigter als ein konjugiertes System. Da aber hier zwei Doppelbindungen auf eine dritte wirken,

¹⁾ Vgl. darüber Thiele, diese Annalen 311, 248 (1900). Eine Addition in 1,2- bzw. 3,4-Stellung an ein konjugiertes System wäre so zu verstehen, daß die Addition nicht *gleichzeitig* an zwei Stellen erfolgt, sondern durch eine primäre Addition in 1- bzw. 4 Stellung das System verändert wird. Nach Straus, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2872 (1909), soll 1,4-Addition nur dann eintreten, wenn Atome addiert werden; und es wäre ganz wahrscheinlich, daß getrennte Atome sich in 1,4-Stellung anlagern, Moleküle dagegen in 1,2-Stellung, wenn nicht Natriummalonester an Sorbinester in 1,4-Stellung, an Cinnamylacrylsäureester und an Cinnamylidenacetophenon sich in 1:2-Stellung addierte. Vorländer, diese Annalen 345, 206, 217 und 227 (1906).

²⁾ Eine Addition an die Äthylenbindung allein, also in 3,4-Stellung, die man in diesem Fall erwarten könnte, wurde nie beobachtet.

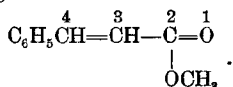
so ist diese ganz besonders ungesättigt, und bei Additionsprozessen besonders begünstigt, so daß hier hauptsächlich Addition in 1,2-Stellung eintritt.



So reagiert beim Dibenzalaceton hauptsächlich das Carbonyl; die Nebenreaktion, die auch hier wohl auf einer δ -Lactonbildung, also einer Addition in 1,4-Stellung, beruht¹⁾, ist gering; umgekehrt beim Benzalacetophenon.

	Größe der Addition in 1:2-Stellung (am C=O) in Proz.	Größe der Addition in 1:4-Stellung (δ -Lactonbildung) in Proz.
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}=\text{O} \end{array} $	37	63
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \text{C}=\text{O} \end{array} $	71	29
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \text{C}=\text{O} \end{array} $		

Endlich ist zu bemerken, daß der gegenseitige Einfluß, den das erste und vierte Atom aufeinander ausüben, so weit geht, daß die Additionsfähigkeit bei beiden vergrößert oder verringert wird, wenn durch einen Substituenten die Additionsfähigkeit des einen erhöht oder geschwächt wird. So ist beim Zimtester infolge der Methoxysubstitution nicht nur das Carbonyl wenig reaktionsfähig (vgl. Abschn. I), sondern auch das Äthylenkohlenstoffatom 4; δ -Lactonbildung tritt deshalb nicht, oder nur in untergeordnetem Maße auf.



¹⁾ Beim Dibenzalaceton konnte ein solches δ -Lacton, da es nur in geringer Menge auftritt, nicht isoliert werden. Es ist aber anzunehmen, daß es sich analog wie beim Benzalacetophenon bildet. Auf die Menge, in der die δ -Lactone entstehen, wurde aus der Kohlensäuremenge geschlossen.

Übereinstimmend mit vorstehenden Ergebnissen sind Verbindungen mit konjugiertem System allgemein reaktionsfähiger als solche mit einer einfachen Doppelbindung, und Körper mit einem gekreuzten System von Doppelbindungen sind ganz besonders ungesättigt. So beobachtet man bei Kohlenwasserstoffen eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit z. B. von dem Äthylen über das Butadien zu dem höchst unbeständigen Fulven. Weiter sind die Triketone viel ungesättigter als die Diketone und diese wieder ungesättigter als die einfachen Ketone. Auf die besondere Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Ketone¹⁾ und der Chinone endlich ist schon oft hingewiesen worden.

Mit dem gegenseitigen Einfluß von zwei benachbarten Doppelbindungen steht weiter im Zusammenhang, daß Verbindungen mit konjugierten Systemen stärker farbig

Farblos, wenig ungesättigt	Zum Teil farbig, ungesättigt	Stark farbig, sehr ungesättigt
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O}=\text{C} \end{array} \text{C}=\text{O}$
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OO}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OO}=\text{C} \end{array} \text{C}=\text{O}^2)$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}=\text{OC}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{O}$
		$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$

¹⁾ Vgl. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1470 (1903) und diese Annalen 341, 3 (1905). Diese von Vorländer untersuchten Additionsvorgänge bei ungesättigten Ketonen können alle durch primäre Addition in 1:4-Stellung erklärt werden. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4251 (1910).

²⁾ Oxomalonester hat dementsprechend ein gegen Diphenylketen recht reaktionsfähiges Carbonyl, $K_2 10^4 = 29$.

sind als die einfach ungesättigten Verbindungen oder solche, bei denen die beiden ungesättigten Gruppen nicht im konjugierten System stehen und, daß weiter die Verbindungen mit gekreuzter Doppelbindung am tiefsten gefärbt sind; daß also nach Kauffmanns Ausdrucksweise¹⁾ Häufung von Doppelbindungen die Farbe vertieft. Die chromophoren Gruppen in allen diesen Verbindungen rufen deshalb die stärkere Farbe hervor, weil sie infolge ihrer Stellung ungesättigter sind.

Bisher wurde nur der Einfluß der Cinnamerylgruppe auf das Carbonyl eingehender untersucht; es interessierte weiter die Frage, wie auch anders substituierte ungesättigte Ketone reagieren; sie wurde einmal bei den Chinonen²⁾ geprüft, dann wurden einige ungesättigte Ketone untersucht, die in β -Stellung andere Substituenten haben, und zwar folgende:

	Ungesetzte Menge in d. 1. Stunde		Ungesetzte Menge in d. 1. Stunde
$C_6H_5CH=CHC=OC_6H_5$	31,4 Proz.	$(C_6H_5CH=CH)_2C=O$	69,0 Proz.
$CH_3CH=CHC=OC_6H_5$	12,4 „	$[(CH_3)_2C=CH]_2C=O$	6,5 „
$CCl_3CH=CHC=OC_6H_5$	9,2 „	$(COOCH_3CH=CH)_2C=O^3)$	35,7 „

Von den angeführten ungesättigten Ketonen reagieren die cinnamerylsubstituierten am besten, übereinstimmend damit, daß diese Ketone am leichtesten Oxoniumsalze bilden und ihre Farbe am tiefsten ist.

Die geringe Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in den methylsubstituierten Verbindungen beruht nicht etwa

¹⁾ Kauffmann, „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution“, Ahrensche Sammlung IX. Bd., 1904.

²⁾ H. Staudinger und St. Bereza, diese Annalen 380, 243 (1911).

³⁾ Straus und Muffat, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3293 (1905). Das Präparat hat Herr Dr. Muffat in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

darauf, daß hier eine verstärkte Anlagerung in 1:4-Stellung unter δ -Lactonbildung eintritt und so das Keten verbraucht wird; denn gerade bei den drei schwach reagierenden Verbindungen haben wir einen normaleren Reaktionsverlauf, als bei den anderen, wie aus nachstehenden Kurven hervorgeht. Danach ist nicht nur das Carbonyl,

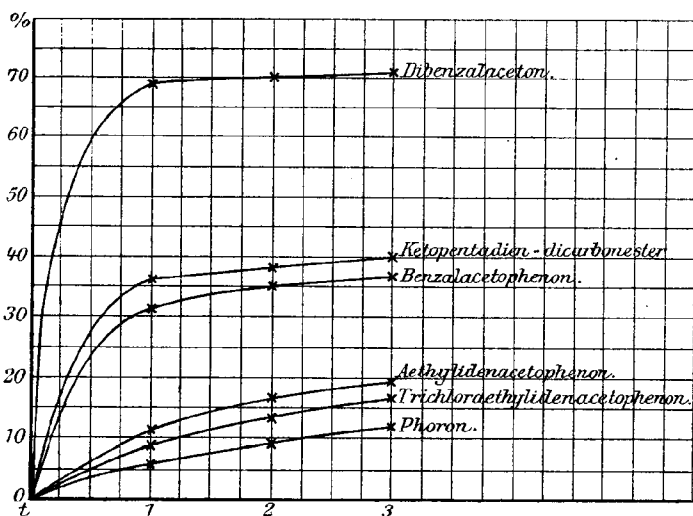
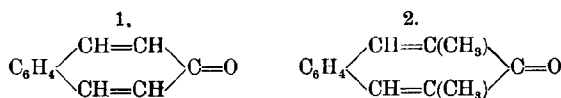


Fig. 1.

sondern das ganze konjugierte System gesättigter geworden. Man muß annehmen, daß durch die Methylsubstitution die Äthylenbindung hier weniger ungesättigt ist und infolgedessen weniger stark auf das Carbonyl einwirkt.

Schließlich wurden noch drei ungesättigte Ketone¹⁾ untersucht, die in α -Stellung substituiert sind.



¹⁾ Thiele und Weitz, diese Annalen **377**, 2 (1910). Die drei Präparate verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Weitz.

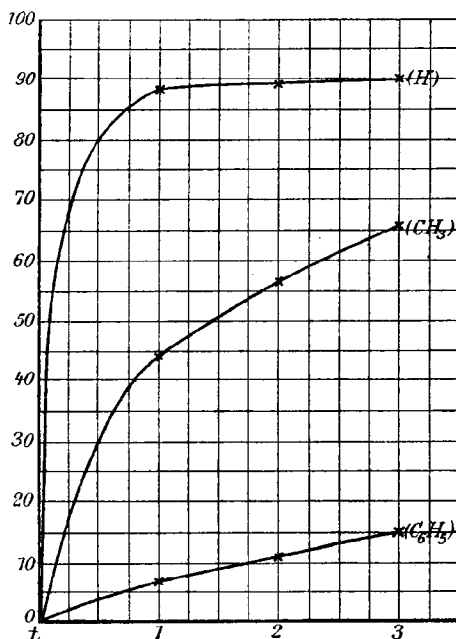
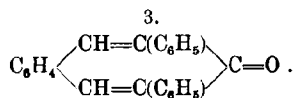
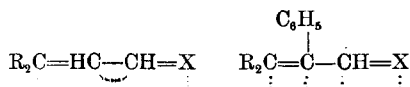


Fig. 2.

Nach den vorstehenden Kurven zeigt auch hier die Verbindung mit dem gesättigteren Carbonyl einen normaleren Reaktionsverlauf, als die mit dem stark ungesättigten. Bei letzterer kann man annehmen, daß dem stark ungesättigten Carbonylsauerstoff auch ein ungesättigter Äthylenkohlenstoff in der 4-Stellung entspricht, und daß infolgedessen eine stärkere Anlagerung in 1,4-Stellung eintritt.

Ferner ergibt sich, daß Phenylsubstitution in α -Stellung die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls schwächt, während sie in β -Stellung dasselbe ungesättigt macht. Da die drei Substituenten Phenyl, Methyl und Wasserstoff pro-

portional ihrer Raumerfüllung auf das Carbonyl wirken, so könnte man hier sterische Einflüsse als Ursache annehmen; nach Auwers¹⁾ werden aber die besonderen Eigentümlichkeiten eines konjugierten Systems durch Substitution in β -Stellung aufgehoben; so kann auch hier das konjugierte System durch Phenylsubstitution seine besonderen Eigenschaften verloren haben und infolgedessen in seinem Verhalten normalen Doppelbindungen entsprechen.



Weiter wurde noch der Einfluß einer Acetylenbindung²⁾ untersucht, mit dem Resultat, daß auch diese das Carbonyl reaktionsfähig macht, allerdings nicht so stark wie die Äthylenbindung.

	Umgesetzte Menge in der 1. Stunde
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	32 Proz.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	21 „

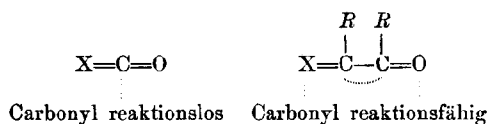
Der Einfluß anderer ungesättigter Gruppen auf das Carbonyl läßt sich nur schwer, oder gar nicht prüfen, weil eine Reihe derselben, wie z. B. die $\text{C}:\text{NR}$ -Gruppe³⁾, viel schneller mit dem Keten reagieren, als das Carbonyl selbst. Von Diketonen und α -Ketonsäureestern wurden dagegen einige Vertreter geprüft, und es wird darüber später berichtet.

¹⁾ Auwers, Roth und Eisenlohr, diese Annalen **373**, 267 (1908). Auwers und Eisenlohr, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910); Journ. prakt. Chem. **82**, 65 (1910); **84**, 1 (1911).

²⁾ Das Benzoylphenylacetylen wurde nicht untersucht, weil es zu unbeständig ist und sich zu leicht umlagert.

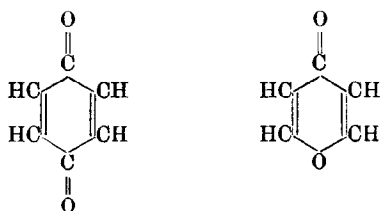
³⁾ Die Reaktion zwischen Schiffischen Basen und Diphenylketen tritt schon in der Kälte ein, unter Bildung von β -Lactamen. Diese Annalen **356**, 59 (1907).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß eine benachbarte Doppelbindung nur dann auf das Carbonyl wirkt, wenn sie in α -Stellung steht; nicht aber, wenn sie am selben C-Atom vorhanden ist, also bei Körpern mit Zwillingsdoppelbindung. Bei dem Kohlendioxyd¹⁾, den Isocyanaten und Ketenen ist das Carbonyl vollständig reaktionslos.



VII. Pyronderivate.

Stobbe²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß eine heterocyclische Verbindung mit chromophorer Gruppe sich von analog gebauten carbocyclischen Verbindungen durch viel geringere Färbung unterscheidet, und daraus den Schluß gezogen, daß Heteroringschluß farberhöhend wirkt. Es interessierte daher, das heterocyclische, farblose Pyron, das eine ähnliche Anordnung der Doppelbindungen besitzt, wie das farbige Chinon, mit diesen Körpern in bezug auf die ungesättigte Natur ihres Carbonyls zu vergleichen.



Während Chinon mit Diphenylketen sehr leicht reagiert, zeigt sich im Vergleich dazu das Pyron, hauptsächlich aber das Dimethylpyron nur wenig reaktions-

¹⁾ Kohlenoxyd, das mit Diphenylketen das Diphenylacetylid bilden sollte, wenn es sich wie eine Carbonylgruppe verhielte, tritt mit dem Keten ebenfalls nicht in Reaktion. Das Keten lagert sich auch an das zweiwertige Kohlenstoffatom nicht an.

²⁾ Diese Annalen 349, 333 (1906).

fähig. Graphisch würde sich die verschiedene Reaktionsfähigkeit wie folgt darstellen.¹⁾ Der Heteringschluß

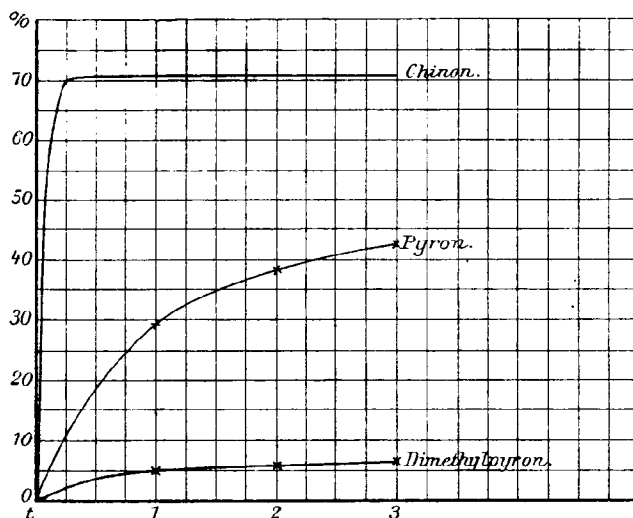


Fig. 3.

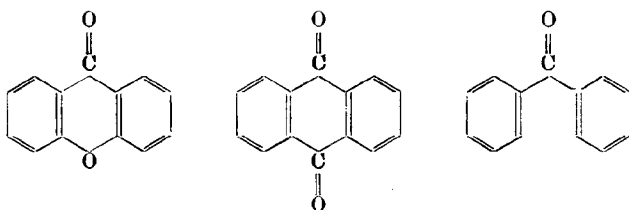
verringert danach den ungesättigten Zustand des Carbonyls, und man kann die Aufhellung der Farbe also mit dem relativ gesättigteren Zustand der chromophoren Gruppen in diesen Verbindungen in Zusammenhang bringen.²⁾

Xanthon wäre mit dem Anthrachinon zu vergleichen; es reagiert aber besser als dieses, auch besser als das einfache Benzophenon, mit dem es auch nach seinem Bau in naher Beziehung steht, und es ist wohl als Benzo-

¹⁾ Chinon reagiert momentan und sehr heftig bei 131° mit dem Keten; es entwickeln sich aber, infolge von Nebenreaktionen, nur 70 Proz. der theoretischen Kohlensäuremenge. Staudinger und Bereza, diese Annalen 380, 257 (1911).

²⁾ Auch beim Pyron sind die Nebenreaktionen nach dem Verlauf der Kurve gering; also 1:4-Reaktion kann nur in kleinerem Maße eintreten und dadurch nicht die geringe Reaktion an dem Carbonyl verursacht sein.

phenon aufzufassen, dem in o-Stellung das schwach auxochrome Sauerstoffatom substituiert ist. (Vgl. VIII. Abschn.)



	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_2 \cdot 10^4$
Xanthon	4,1	4,2
Anthrachinon	0,5	—
Benzophenon ,	1,4	1,4
o-Methoxybenzophenon	10,0	11,0

VIII. Auxochrome Gruppen.

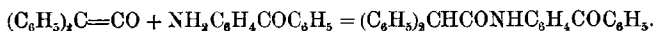
Ein Hauptpunkt der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von auxochromen Gruppen auf das Carbonyl. Über den Einfluß dieser Gruppen auf organische Substanzen ist schon vielfach gearbeitet worden. Kauffmann¹⁾ hat in ausführlichen Zusammenstellungen gezeigt, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften von aromatischen Verbindungen durch Einführung von solchen Gruppen weitgehend verändert werden.²⁾ Hier bot sich Gelegenheit, den Einfluß von auxochromen Gruppen auf das Carbonyl genauer zu verfolgen. Und zwar wurde zuerst die Wirkung der Dimethylamido- und der Methoxygruppe untersucht.

Carbonylverbindungen, bei denen die einfachen auxochromen Gruppen, Hydroxyl oder Amid, eingeführt sind,

¹⁾ H. Kauffmann: „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution“, Ahrenssehe Sammlung, IX. Band und „Die Auxochrome“, ebenda, XII. Band.

²⁾ Über die abweichende Auffassung von Hantzsch vgl. u. a. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1084 (1906) und **41**, 1204 (1908).

konnten zu diesem Zweck nicht angewandt werden, weil bei solchen Körpern nicht das Carbonyl mit Diphenylketen reagiert, sondern diese Gruppen selbst, und sich Diphenylelessigsäureamid bzw. Diphenylelessigesterderivate bilden, z. B.



Die meisten Körper sind in Tabelle I (S. 47) angegeben. Vergleicht man die Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Körper in den drei Reihen miteinander, so sieht man, daß die Methoxybenzoylverbindungen (II) schneller reagieren als die Benzoylverbindungen (I); weitaus am reaktionsfähigsten sind die Dimethylamidobenzoylverbindungen (III). Es äußert sich dies in gleicher Weise bei allen untersuchten Körpern, bei den Aldehyden, Ketonen und Säurederivaten. *Die auxochromen Gruppen erhöhen also die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls*, und zwar hat die stark auxochrome Dimethylamidogruppe einen viel bedeutenderen Einfluß als das schwach auxochrome Methoxyl.

Zwei auxochrome Gruppen verstärken die Reaktionsfähigkeit mehr als nur eine, wie aus den unten angegebenen Beispielen bei Benzophenon zu ersehen ist; ob die Steigerung der Reaktionsfähigkeit ein additiver Vorgang¹⁾ ist, läßt sich aus den Resultaten noch nicht mit Sicherheit sagen, obwohl K_1 sowohl wie K_2 in diesen Fällen bestimmt wurde (s. Tabelle S. 64).

Interessant wäre es gewesen, den Einfluß von anti-auxochromen Gruppen, z. B. einer Nitro- oder Carboxäthylgruppe auf das Carbonyl zu untersuchen; und zwar sollte man erwarten, daß die Reaktionsfähigkeit durch Einführung dieser Gruppen geschwächt würde. Die genaue Prüfung dieser Frage war aber nicht möglich, weil die betreffenden Gruppen als ungesättigte Gruppen unter den Versuchsbedingungen selbst mit Diphenylketen

¹⁾ Durch Einführung von Methoxygruppen werden die basischen Eigenschaften des Dibenzalacetons und Triphenylcarbinols nicht additiv gesteigert, sondern nach dem Potenzgesetz; v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3013 (1902).

	1:1			1:10		
	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_2 \cdot 10^4$	Differenz	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_1 \cdot 10^2$	Differenz
$C_6H_5C=OC_6H_5$	1,4	1,4	3	4,2	1,8	1,3
$CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	4,2	4,4		7,1	3,1	
$CH_3OC_6H_4C=OC_6H_4OCH_3$	6,6	7,0	2,6	11,6	4,9	1,8
$(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_5$	37,8	> 61		64,4		
$(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_4N(CH_3)_2$	49,6	> 98		80,0		

in Reaktion treten können, und, wie z. B. die Nitrogruppe, viel leichter als das Carbonyl selbst.¹⁾ Benzophenoncarbonester und -dicarbonester reagieren auffallenderweise etwas mehr als Benzophenon, obwohl sowohl die Carbonylgruppe wie auch die Gruppe $COOCH_3$ sehr wenig reaktionsfähig hätten sein sollen (s. Tabelle S. 65).

Antiauxochrom wirkt aber ebenfalls *Einführung eines Säurerestes* in die Amido- oder Hydroxylgruppe²⁾; z. B. werden dadurch farbige Verbindungen farblos. Körper derartiger Zusammensetzung waren der Prüfung zugänglich, und aus den folgenden zwei Beispielen zeigt sich, daß der Einfluß, den die auxochromen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls haben, durch Einführung eines Säurerestes herabgemindert oder fast vernichtet wird, und zwar sowohl beim Hydroxyl- wie beim Amidorest.

Substitution von Methyl, Chlor und Phenyl verändert die Reaktionsfähigkeit von aromatischen Körpern nur wenig. Führt man diese Gruppen in Benzaldehyd oder Benzophenon ein, so wird auch das Verhalten des Carbonyls nur wenig beeinflusst. Die Reaktionsfähigkeit

¹⁾ Nitrobenzophenon reagiert mit Diphenylketen unter starker Kohlensäureentwicklung; dieselbe rührt aber von einer Reaktion zwischen Nitrogruppe und Diphenylketen her, es wirken z. B. Trinitrobenzol und Diphenylketen auch sehr energisch unter CO_2 -Entwicklung aufeinander ein.

²⁾ H. Kauffmann, a. a. O.

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH=O	17,8
CH ₃ COOC ₆ H ₄ CH=O	5,7
C ₆ H ₅ CH=O	3,8
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	37,8
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \text{C}_6\text{H}_4\text{C}=\text{OC}_6\text{H}_5$	4,0
C ₆ H ₅ C=OC ₆ H ₅	1,4

wird in den drei Fällen gering verstärkt, die Gruppen wirken also wie schwach auxochrome. Merkwürdigerweise verhält sich auch die Gruppe COOCH₃ ebenso, und nicht antiauxochrom, wie man erwarten sollte.

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.
C ₆ H ₅ C=OC ₆ H ₅	1,4
CH ₃ C ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	2,3
CH ₃ C ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₄ CH ₃	3,0
ClC ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	2,2
ClC ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₄ Cl	4,9
C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	2,4
COOCH ₃ C ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₅	1,8
COOCH ₃ C ₆ H ₄ C=OC ₆ H ₄ COOCH ₃	3,6
C ₆ H ₅ CH=O	3,8
CH ₃ C ₆ H ₄ CH=O	4,3
ClC ₆ H ₄ CH=O	3,6

Die bisher angeführten Verbindungen waren nur p-substituierte. Es ist bekannt, daß die Wirkung von zwei Substituenten aufeinander im Benzolkern je nach ihrer Stellung ganz verschieden ist; daß sie in o-Stellung am stärksten, in m-Stellung am schwächsten

ist.¹⁾ Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch in der Wirkung der Auxochromen auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Die Verbindungen, bei denen die *auxochrome Gruppe in o-Stellung* eingeführt ist, sind *reaktionsfähiger, als die p-Verbindungen, und die m-Verbindungen unterscheiden sich nur wenig von den nicht substituierten.*

	Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_1 \cdot 10^4$		Umsatz in der ersten Stunde Proz.	$K_2 \cdot 10^4$
$C_6H_5C=OC_6H_5$	1,4	1,4	$C_6H_5CH=O$	3,8	3,9
m- $CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	3,9	4	m- $CH_3OC_6H_4CH=O$	3,4	3,5
p- $CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	4,2	4,4	p- $CH_3OC_6H_4CH=O$	17,8	22,0
o- $CH_3OC_6H_4C=OC_6H_5$	10,0	11,0	o- $CH_3OC_6H_4CH=O$	24,9	33,0
m- $(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_5$	7,5	8,0			
p- $(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_5$	37,8	> 61,0			
o- $(CH_3)_2NC_6H_4C=OC_6H_5$	—	—			

Die eben beschriebenen Beobachtungen über den Einfluß der auxochromen Gruppen auf das Carbonyl könnten durch die Annahme erklärt werden, daß die auxochromen Gruppen als positive Gruppen die basischen Eigenschaften des Carbonyls erhöhen, und so die Anlagerung des negativen Diphenylketens begünstigen.²⁾

¹⁾ So sind z. B. die o-substituierten Verbindungen bei den Nitrophenolen und Nitranilinen am tiefsten gefärbt, die m-Verbindungen am schwächsten. Diese Verbindungen sind zwar nach den Versuchen von Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1084 [1906]) nicht endgültig beweisend; vergl. aber über die Farbe der Oxoniumsalze von o-, m- und p-substituierten Dibenzalacetonderivaten v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3013 (1902). Von den Triphenylcarbinolderivaten sind die o- und m-substituierten z. T. farblos, während die p-substituierten farbig sind. Die Bildung dieser Triphenylmethanfarbstoffe ist aber auf ganz andere Ursachen zurückzuführen, auf merichinoide Bindung, die nur in der p-Reihe möglich ist; v. Baeyer, diese Annalen 354, 152 (1907).

²⁾ Beim Triphenylcarbinol und Dibenzalaceton ist nachgewiesen, daß ihre basischen Eigenschaften durch Einführung von Methoxy-

Diese Auffassung würde weiter verständlich machen, daß Einführung von negativen Säureresten den Einfluß der Amino- und Hydroxylgruppe bedeutend beeinträchtigt.

Wenn dieser Einfluß allein bestimmend wäre, sollte man erwarten, daß die chloresubstituierten Verbindungen infolge des negativen Einflusses eine weit geringere Reaktionsfähigkeit als die nicht substituierten zeigen, was aber nicht der Fall ist. Ferner sollte, wenn die elektrische Natur des Substituenten allein für die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls von Bedeutung wäre, die positive Dimethylamidogruppe z. B. bei direkter Bindung an das Carbonyl weit stärker auf dasselbe wirken, als durch Vermittelung der Phenylgruppe, was aber mit den Erfahrungen, die im Abschnitt X beschrieben sind, nicht übereinstimmt.

Also auch hier muß man von den elektrischen Wirkungen als einzigem Erklärungsprinzip absehen, man muß vorläufig annehmen, daß die Wirkung der Auxochromen wesentlich darauf beruht, daß sie die Carbonylgruppe ungesättigter machen, daß also diese in den substituierten Verbindungen größere Partialvalenzen hat, als in einfachen Körpern.

Bestätigt wird diese Annahme noch dadurch, daß die Einführung von Methoxy- und Dimethylamidogruppen in carbonylhaltige Körper nicht nur deren Reaktionsfähigkeit gegen Diphenylketen, sondern auch gegen Oxalylchlorid erhöht. Und zwar wirkt die Dimethylamidogruppe auch hier weit stärker als die Methoxygruppe.¹⁾ Ferner wird auch die Tendenz zur Bildung

gruppen stark erhöht werden. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3013 (1902); ferner Stobbe, diese Annalen 370, 99 (1909).

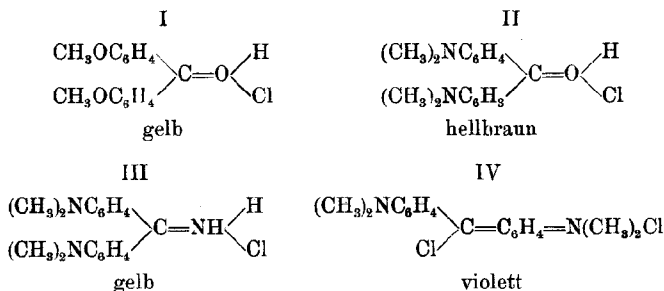
¹⁾ Nach Untersuchungen von Hrn. Dipl.-Ing. M. Schöller reagieren Methoxybenzaldehyd und Methoxybenzophenon besser als die entsprechenden nicht substituierten Verbindungen. Vgl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3966 (1909).

farbiger Oxoniumsalze¹⁾ durch den Eintritt von Auxochromen verstärkt.²⁾

Schließlich beeinflussen die Auxochromen nicht nur das Carbonyl, sondern auch andere chromophore Gruppen, und erhöhen deren Reaktionsfähigkeit in gleicher Weise. So ist Nitrosodimethylanilin gegen Diphenylketen weit reaktionsfähiger als Nitrosobenzol³⁾, und ebenso verbindet

¹⁾ Vgl. S. 44.

²⁾ So färben sich Methoxybenzophenon und Dimethoxybenzophenon im Gegensatz zu Benzophenon mit konz. Schwefelsäure gelb (Formel I). Bei Michlers Keton kann man die Bildung von Oxoniumsalzen schwer nachweisen, weil der basische Charakter der Dimethylamidogruppe vor dem des Carbonyls überwiegt. Die braunen Färbungen aber, die man beim Behandeln des Ketons mit Salzsäure in Benzollösung, ferner auch beim Zersetzen des salzsäuren Salzes des Ketons beobachtet, rühren eventuell von einem Oxoniumsalz her (Formel II). In einer früheren Mitteilung (Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3984 [1909]) wurde diese Färbung auf die Bildung eines chinoiden Körpers zurückgeführt. (Vgl. auch Straus und Hüsey, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 731 [1910]). Für die Auffassung als Oxoniumsalz spricht, daß die farbige Verbindung eine ähnliche Farbe wie die anderen Oxoniumsalze, und auch wie das Auramin besitzt, das ja nach Graebe ganz analog konstituiert ist (Formel III). Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2615 (1902).



Die chinoiden Körper dieser Reihe sind dagegen, wie z. B. das Ketochlorid aus Michlers Keton, violett, blau oder grün gefärbt (Formel IV). Zu den gleichen Ansichten kommt L. Semper, diese Annalen 381, 246 (1911).

³⁾ Staudinger und Jelagin, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 368 (1911).

sich Dimethylamidobenzylidenanilin wie Benzylidenamido-dimethylanilin mit Diphenyl- und Dimethylketen rascher als das einfache Benzylidenanilin.¹⁾

Die interessanteste Veränderung, die sonst die Auxochrome beim Eintritt in Chromogene hervorrufen, ist die Vertiefung ihrer Farbe, worauf zuerst von N. O. Witt aufmerksam gemacht wurde. Bei der Parallelität des Einflusses der Auxochromen auf Farbe wie auf die Reaktionsfähigkeit, d. h. den Sättigungsgrad der chromophoren Gruppen lassen sich beide Erscheinungen in Zusammenhang bringen, und *Vertiefung der Farbe bei Einführung von auxochromen Gruppen darauf zurückführen*, daß die *chromophoren Gruppen ungesättigter* werden.

Ein definitiver Beweis dafür, daß die Chromophoren durch Einführung von Auxochromen ungesättigter werden, dürfte allerdings erst dann geliefert sein, wenn man die Erscheinung der höheren Reaktionsfähigkeit bei allen Reaktionen der betreffenden Verbindungen beobachten würde; z. B. auch bei der Anlagerung des positiven Wasserstoffs. Eine vergleichende Reduktion der beschriebenen Aldehyde und Ketone soll deshalb in Angriff genommen werden.

IX. Ungesättigte Verbindungen mit auxochromer Gruppe.

Die Annahme, daß Einführung von Auxochromen die ungesättigte Natur des Carbonyls erhöht, ist auch deshalb wahrscheinlich, weil dadurch eine Reihe von Beobachtungen bei substituierten ungesättigten Ketonen in einfacher Weise erklärt werden. Läßt man Dianisalacetone mit Diphenylketen reagieren, so entwickelt sich weniger Kohlensäure, als beim Dibenzalacetone, und noch weniger beim Tetramethyldiamidodibenzalacetone. Also hier schwächt scheinbar die Methoxygruppe, noch mehr

¹⁾ Nach Untersuchungen von Hrn. Dr. Ruzicka und Dr. P. Kober, vgl. P. Kober, Dissertation Straßburg 1909.

aber die Dimethylamidogruppe die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls.

	Umsatz des Carbonyls in der ersten Stunde
$(C_6H_5CH=CH)_2C=O$	69,0 Proz.
$(CH_3OC_6H_4CH=CH)_2C=O$	56,0 „
$[(CH_3)_2NC_6H_4CH=CH]_2C=O$	35,4 „
$(ClC_6H_4CH=CH)_2C=O^1)$	63,6 „

Dieses Resultat ist sehr auffallend, nicht nur weil es mit den oben geschilderten Tatsachen, sondern auch mit früheren Beobachtungen über die Reaktionsfähigkeit von substituierten Dibenzalacetonen in Widerspruch steht.²⁾ Es läßt sich aber in einfacher Weise dadurch erklären, daß das Diphenylketen, wie in Abschnitt VI gezeigt wurde, außer mit der Carbonylgruppe, auch in 1:4-Stellung unter Bildung von δ -Lactonen in Reaktion treten kann. Die Menge des Ketens, die mit dem Carbonyl reagiert, hängt also nicht nur von dessen Reaktionsfähigkeit, sondern hauptsächlich auch davon ab, wie schnell sich das δ -Lacton bildet.

Nimmt man nun an, daß die auxochrome Gruppe in erster Linie auf die benachbarte Äthylenbindung wirkt und deren ungesättigten Zustand erhöht, so ist es nach den Ausführungen in Abschnitt VI erklärlich, daß die methoxy-, hauptsächlich aber die dimethylamidosubstitu-

¹⁾ Das p-Dichlordibenzalacetone reagiert nur wenig schwächer als Dibenzalacetone, da Chlor, wie auf S. 64 gesagt, nur ganz schwach auxochrome Wirkung zeigt. Die C:C-Bindung wird deshalb nur wenig reaktionsfähiger, und so wird die Carbonylreaktion unbedeutend zurückgedrängt.

²⁾ Auf die besondere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Dianisalacetone ist früher von Straus aufmerksam gemacht worden; vgl. Straus u. Ecker, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2977 (1906), ferner Straus u. Lutz, diese Annalen 374, 40 (1910). Ferner reagiert Dianisalacetone, hauptsächlich aber Tetramethyldiamidodibenzalacetone mit Oxalylchlorid weit energischer als Dibenzalacetone, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3966 (1909).

ierte Verbindung das Keten schneller in 1:4-Stellung anlagert, und aus diesem Grunde eine scheinbar geringere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zeigt, als die nicht substituierte Verbindung. Auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls können natürlich aus diesen Versuchen keine Schlüsse gezogen werden; es ist ja schon aus dem anormalen Verlauf der Reaktion zu ersehen, daß Nebenreaktionen in großem Umfang eintreten.¹⁾

Ob die obige Auffassung richtig ist, mußte sich bei dem Benzalacetophenon nachweisen lassen. Substituiert man bei ihm eine auxochrome Gruppe in das dem Carbonyl benachbarte Phenyl, so sollte in erster Linie das Carbonyl beeinflusst werden; eine solche Verbindung sollte infolgedessen bei der Reaktion mit Diphenylketen eine stärkere 1:2-Addition zeigen (an der Carbonylgruppe), also mehr Kohlensäure entwickeln, als Benzalacetophenon. Umgekehrt, bei Substitution des dem Äthylen benachbarten Phenyls sollte infolge des Einflusses der auxochromen Gruppe auf die Äthylenbindung die δ -Lactonbildung verstärkt und deshalb die Carbonylreaktion zurückgedrängt werden. Die Untersuchung der entsprechenden Körper bestätigte die Annahme vollständig, und wie zu erwarten war, sind bei Einführung der stark auxochromen Dimethylamidogruppe die Unterschiede nach beiden Richtungen größer, als bei Substitution durch die

¹⁾ Tatsächlich ist das Carbonyl im Dianisalaceton, besonders aber im Tetramethyldiamidodibenzalaceton, weit reaktionsfähiger, als im Dibenzalaceton, und diese höhere Reaktionsfähigkeit erklärt sich dadurch, daß in den substituierten Verbindungen die ungesättigteren Äthylenbindungen stärker auf das Carbonyl wirken, als in der nicht substituierten, und so die Partialvalenzen der Carbonylgruppe, speziell des Sauerstoffatoms, verstärkt werden.

Die besondere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Dianisalaceton, hauptsächlich aber im Tetramethyldiamidodibenzalaceton tritt besonders bei den Versuchen mit Oxalylehlorid augenfällig zutage, da dieses sich nur an die Carbonylgruppe, also in 1:2-Stellung, nicht aber in 1:4-Stellung anlagern kann. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3966 (1909).

Methoxygruppe. Die untersuchten Verbindungen waren folgende:¹⁾

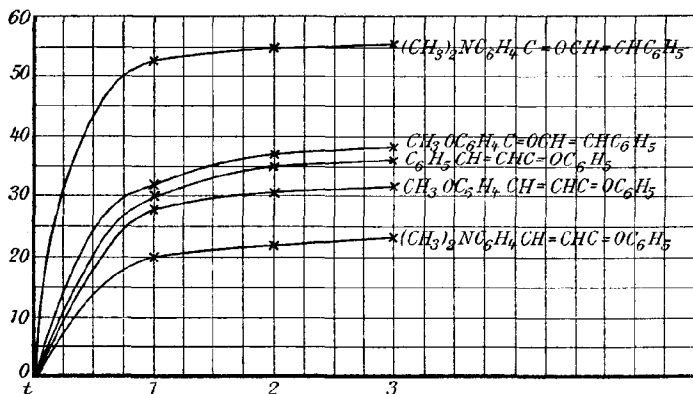
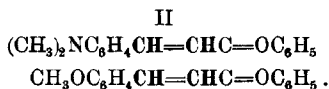
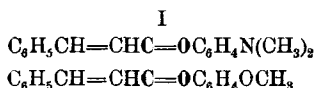


Fig. 4.

X. Auxochrome und Chromophore in aliphatischer Bindung.

Es ist bekannt, daß die Auxochrome nur bei Substitution in aromatischen Verbindungen farbvertiefend wirken, daß dagegen bei direkter Bindung von Auxochromen und Chromophoren die Farbe verschwindet. Diese auffallende Tatsache hat Kauffmann²⁾ als Inversion der Chromophoren bezeichnet.

Es ist naheliegend, das Verschwinden der Farbe auch hier wieder dadurch zu erklären, daß die un-

¹⁾ Entsprechend den obigen Resultaten reagiert auch das Carboxyl im Dimethylamidobenzalacetone weniger mit dem Keten, als das im Benzalacetone, vgl. spez. Teil, S. 126.

²⁾ H. Kauffmann, a. a. O.

gesättigten Eigenschaften der chromophoren Gruppe stark zurückgedrängt werden. Daß dies tatsächlich der Fall ist, läßt sich bei der chromophoren Carbonylgruppe nachweisen, und zwar durch einen Vergleich folgender Verbindungen.¹⁾

	Umsatz in der ersten Stunde		Umsatz in der ersten Stunde
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	49,6 Proz.	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	6,6 Proz.
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$		$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	12,2 „	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	1,1 „
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$		$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	3,4 „	$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	0,4 „
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$		$\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=O}$	

Danach erhöht die auxochrome Gruppe nur durch Vermittelung des Benzolkerns, nicht aber bei direkter Bindung mit dem Carbonyl dessen ungesättigten Zustand.

Die gleiche Erfahrung wurde schon früher bei der Nitrosogruppe gemacht.²⁾ Das stark farbige Nitrosodimethylanilin ist im Gegensatz zu den schwach gefärbten Nitrosaminen stark ungesättigt. Die Farblosigkeit der Salpetrigsäureester wird ebenfalls auf die gesättigte Natur ihrer chromophoren Gruppe zurückzuführen sein. In diesem Zusammenhang erklärt sich auch die früher gemachte Beobachtung, daß der Benzylidenoximäther und das Benzylidenmethylphenylhydrazon im Gegensatz zum Benzylidenanilin sich nicht mit Diphenylketen und Dimethylketen verbinden. Auch hier ist bei den farblosen

¹⁾ In allen Fällen sind die Dimethylamidverbindungen reaktionsfähiger, als die Methoxyverbindungen, auch wenn die Auxochromen direkt an das Carbonyl gebunden sind; die stärker auxochrome Gruppe wirkt also auch bei dieser Bindungsart intensiver; vgl. auch Abschnitt XI.

²⁾ Staudinger und S. Jelagin, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 368 (1911).

Körpern durch direkte Bindung mit den Auxochromen die ungesättigte Eigenschaft der C:N-Bindung verschwunden.¹⁾ Ebenso werden auch die farblosen Amidine Körper mit relativ gesättigter C:N-Bindung darstellen.

Folgende Tabelle zeigt noch einmal bei einer größeren Anzahl von Körpern den Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigtem Zustand der Chromophoren.²⁾

Chromophore gebunden an:	C ₆ H ₅	NR ₂	OR
Farbe:	farbig	fast oder völlig farblos	farblos
Zustand der Chromophoren	ungesättigt	gesättigt	gesättigt
N=O	C ₆ H ₅ N=O	R ₂ NN=O	RON=O
C=N	C ₆ H ₅ CH=NC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH=NNR ₂	C ₆ H ₅ CH=NOR
—	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	—
O=C—C=O	C ₆ H ₅ O=C—C=OC ₆ H ₅	R ₂ N.O=C—C=O.NR ₂	ROO=C—C=OOR
N=N	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	R ₂ NN=NNR ₂	—
C=S	C ₆ H ₅ C=SC ₆ H ₅	R ₂ NC=SNR ₂	ROC=SOR

XI. Erklärung der Wirkung auxochromer Gruppen.

Da die auxochromen Gruppen nur in Verbindung mit einem aromatischen Kern, nicht aber in direkter Bindung auf die chromophoren Gruppen wirken, so ist die Frage zu erörtern, wie der Benzolkern durch den Eintritt der Auxochromen verändert wird, um diese Wirkung ausüben zu können. Kauffmann³⁾ führt es

¹⁾ Diese Annalen 356, 102 (1907). Ferner P. Kober, Dissert. Straßburg 1909.

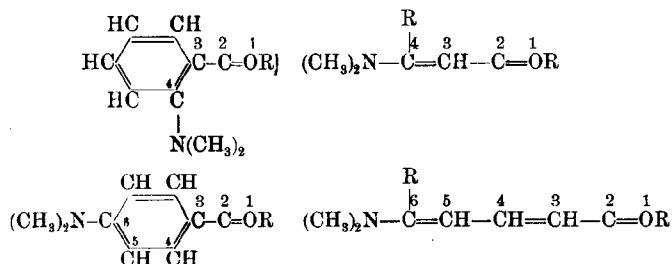
²⁾ Kauffmann hat in seiner Abhandlung über „Farbe und Konstitution von organischen Verbindungen“ (Ahrens'sche Sammlung, Band IX, 303) eine ähnliche Tabelle aufgestellt, die in gleicher Weise erklärt werden kann.

³⁾ Kauffmann, a. a. O.

darauf zurück, daß die Kohlenstoffatome des Benzolkerns in den verschiedenen Substitutionsprodukten verschiedenartig gebunden sein können, und nimmt an, daß durch Eintritt von Auxochromen die Bindungsart des Kohlenstoffs in dem betreffenden aromatischen Körper verändert werde.

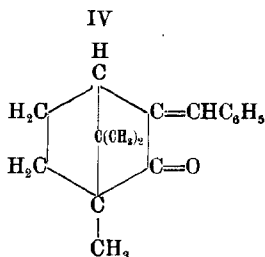
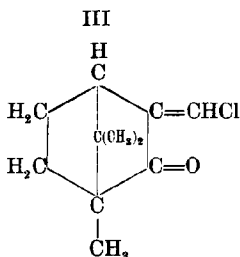
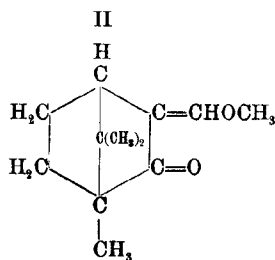
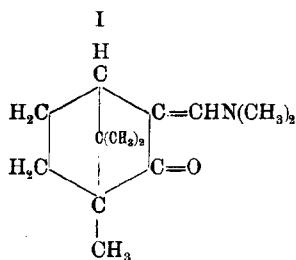
So interessant diese Vorstellungen auch sind, so soll doch hier ein Erklärungsversuch in anderer Richtung gemacht werden. Im Abschnitt VII wurde darauf hingewiesen, daß das Carbonyl in den α -ungesättigten Ketonen besonders reaktionsfähig ist. Als α -ungesättigte Carbonylverbindungen lassen sich aber auch die aromatischen Aldehyde und Ketone betrachten, nur wirkt hier die relativ gesättigte Äthylenbindung des Benzolkerns weniger auf das Carbonyl, so daß dieses auch wenig ungesättigt ist. Man kann aber annehmen, daß durch Eintritt von Auxochromen in o- oder p-Stellung die dem Carbonyl benachbarte Äthylenbindung ungesättigter wird, und infolgedessen stärker auf das Carbonyl wirkt, so daß dieses viel reaktionsfähiger wird.¹⁾

Ungesättigte Ketone müßten danach ebenfalls durch Substitution von Auxochromen in β - bzw. δ -Stellung ein besonders reaktionsfähiges Carbonyl erhalten; und zwar müßten durch Dimethylamido-Substitution reaktionsfähigere Verbindungen entstehen als durch Methoxy-Substitution. Im Gegensatz dazu müßte der Einfluß von Chlor- und Phenyl-Substitution gering sein.



¹⁾ Bei solchen aromatischen Verbindungen sollte man erwarten, daß auch 1:4-Addition und δ -Lactonbildung eintreten könne; eine

Einfach gebaute Ketone dieser Art wurden bisher nicht dargestellt. Vom Methylenecampher sind aber eine Reihe Derivate zu gewinnen, die trotz ihrer komplizierten Struktur dem obigen Schema entsprechend gebaut sind. Und zwar entspricht der Dimethylamidomethylenecampher (Formel I) einem in o-Stellung dimethylamidosubstituierten aromatischen Keton, während der Methoxymethylenecampher (II), der Chlormethylenecampher (III) und der Benzylidenecampher (IV) mit aromatischen Verbindungen zu vergleichen wären, bei denen die o-Stelle mit CH_3O - bzw. Cl -, oder C_6H_5 -Gruppen besetzt wäre.



Die drei letzten Verbindungen reagieren so wenig mit dem Diphenylketen, daß ein genauer Vergleich über die Einwirkung der betreffenden Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls nicht möglich ist. Die

solche wurde aber nie beobachtet, sie wird auch nur schwer erfolgen, weil hiermit eine Umwandlung des Benzolrings in einen Dihydrobenzolring verbunden wäre.

erste Verbindung dagegen hat ein ziemlich reaktionsfähiges Carbonyl.¹⁾

	Umsatz in der ersten Stunde
Dimethylamidomethylenecampher	9,0 Proz.
Methoxymethylenecampher . .	0,9 „
Chlormethylenecampher	0,9 „
Benzylidenecampher	0,2 „

Die Dimethylamidogruppe beeinflusst also auch in ungesättigten Ketonen das Carbonyl weit stärker, als die Methoxygruppe und andere Substituenten. Daraus kann man schließen, daß die auxochrome Wirkung bei aromatischen Verbindungen in der Tat, wie oben angenommen, primär auf einer Beeinflussung der Äthylenbindung beruht; da nur ungesättigte Äthylenbindungen die CO-Gruppe reaktionsfähiger machen, so kommt man weiter zu der Annahme, daß im Dimethylamidomethylenecampher, gradeso aber auch in den aromatischen dimethylamido substituierten Verbindungen die Äthylenbindung ungesättigter ist, als in den nicht oder anders substituierten Verbindungen.

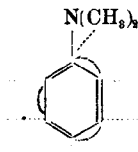
Verallgemeinert beruht also die Wirkung von Auxochromen auf aromatische Körper darauf, daß die normalerweise gesättigten Äthylenbindungen des Benzolkerns ungesättigt werden. Auch das sonstige Verhalten der Verbindungen mit auxochromen Gruppen stimmt mit dieser Annahme überein. So läßt sich dadurch z. B. ihre größere Oxydierbar-

¹⁾ Der Wert der Messungen wird hier dadurch beeinträchtigt, daß bei den Verbindungen, als unges. Ketonen, Nebenreaktionen eintreten. Die geringe Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in allen Verbindungen kann, übereinstimmend mit den Resultaten des V. u. VI. Abschnitts, einmal darauf zurückgeführt werden, daß das Carbonyl an eine aliphatische Gruppe gebunden ist, und dann, daß die Äthylenbindung in α -Stellung substituiert ist.

keit¹⁾ und ihre leichtere Substituierbarkeit²⁾ in einfacher Weise erklären, z. B.



Benzol



Dimethylanilin

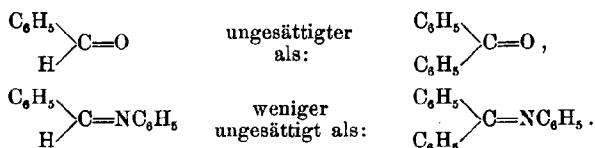
Auffallend ist dabei das eine, daß die Äthylenbindung durch Substitution der Dimethylamidogruppe so besonders ungesättigt werden sollte, während doch das Carbonyl, die Nitrosogruppe und die C:N-Doppelbindung, wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, bei direkter Bindung mit dieser Gruppe gesättigter werden. Also auf die Äthylenbindung sollte danach die Dimethylamidogruppe ganz anders als auf andere Doppelbindungen wirken. Hierzu ist aber folgendes zu bemerken: Man beobachtet, daß auch die Carbonylgruppe bei direkter Bindung durch die Dimethylamidogruppe ungesättigter wird als durch die Methoxygruppe; nach Tabelle I auf S. 47 sind die Säuredimethylamide alle viel reaktionsfähiger als die Säureester.

¹⁾ Es darf natürlich nur z. B. Anisol oder Dimethylanilin mit dem Benzol verglichen werden, nicht aber, wie es Kauffmann tat, Phenol oder Anilin. Die beiden ersten Körper sind leichter zu nitrieren oder zu bromieren als Benzol; und zwar ist bekanntlich das Dimethylanilin weit reaktionsfähiger und unterscheidet sich viel mehr als das Anisol vom Benzol.

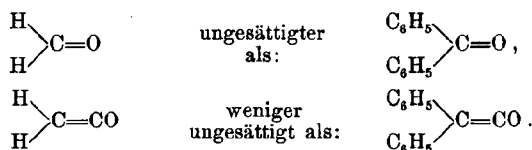
Phenol und Anilin dagegen, die ja auch sehr leicht oxydiert und substituiert werden, können deshalb nicht als Beweis für die Wirkung von auxochromen Gruppen angeführt werden, da das besondere Verhalten dieser Verbindungen auf Umlagerung in chinoide Körper beruhen kann, Thiele, diese Annalen 306, 129 (1899).

²⁾ Die Substitution von Benzolderivaten ist ja darauf zurückzuführen, daß primär Addition an ihre Äthylenbindungen eintritt. Über derartige Additionsprodukte vergl. H. Wieland u. E. Wecker, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 699 (1910).

Ferner lassen sich Erfahrungen, die über die Beeinflussung einer ungesättigten Gruppe durch benachbarte Substituenten gemacht werden, nicht ohne weiteres verallgemeinern. Z. B. wirken Phenyl und Wasserstoff auf die C=O-Bindung ganz anders ein, als auf die C=N-Bindung, wie aus dem Verhalten folgender vier Körper gegen Diphenylketen hervorgeht:¹⁾



Noch größer sind die Unterschiede, die man bei der Wirkung gleicher Substituenten auf das Carbonyl und die Ketengruppe beobachtet. Darüber wird in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichtet. Hier sei nur folgendes Beispiel zur Erklärung des Gesagten angegeben.



Spezieller Teil.

Von den beiden Reaktionsprodukten, die aus Carbonylverbindungen und Diphenylketen entstehen, wurde in der Regel nur die Kohlensäure bestimmt; die Äthylenverbindungen dagegen nicht in allen Fällen isoliert.

Zur Bestimmung der Kohlensäuremenge diene eine ähnliche Versuchsordnung, wie sie schon früher benutzt worden ist, und wie sie in ihrer speziellen Ausführung für die folgenden Versuche durch nachstehende Skizze wiedergegeben wird.

¹⁾ Vgl. P. Kober, Dissertation, Straßburg 1909.

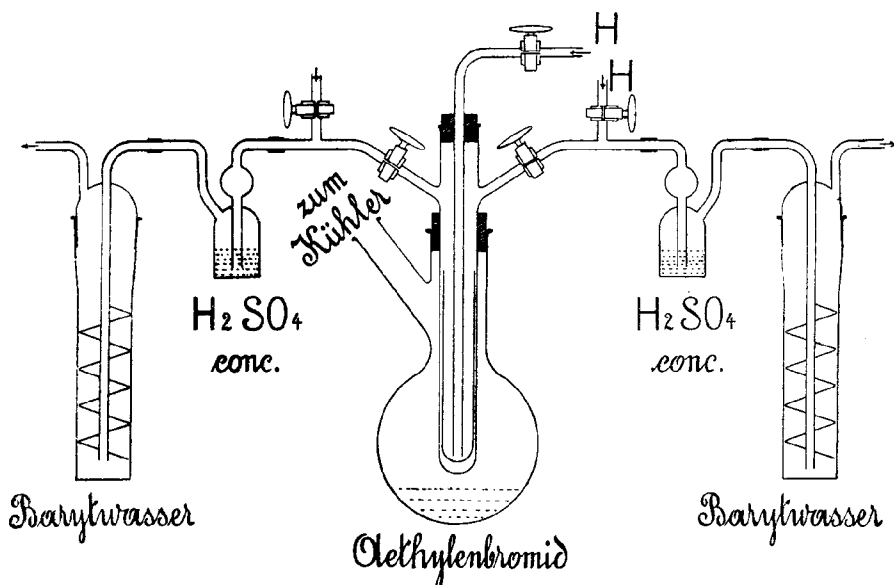


Fig. 5.

Anstatt des reinen Ketens wurde in allen Fällen das beständige, leicht abwägbare Keten-Chinolin angewandt, das sich bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt ($121\text{--}122^\circ$) wie freies Keten verhält.¹⁾ Und zwar wurden genau abgewogene Mengen der Carbonylverbindung mit genau $\frac{1}{2}$ Mol. Keten-Chinolin (= 1 Mol. Diphenylketen) oder bei einigen Versuchen mit 5 Mol. Keten-Chinolin (= 10 Mol. Keten) zusammen zur Reaktion gebracht. Bei sehr ungesättigten Carbonylverbindungen wurde $\frac{1}{400}$ des Molekulargewichts der Substanz verwandt, bei reaktionsträgeren $\frac{1}{100}$ Mol. und mehr. Die Reaktionsfähigkeit der Körper mußte durch Vorversuche festgestellt werden. Die Substanzen wurden durch ein Einsatzrohr in das Reagenrohr gebracht, das durch den Dampf von siedendem Äthylenbromid auf konstante Temperatur (131°) erhitzt wurde. Die entwickelte Kohlen-

¹⁾ Diese Annalen 356, 111 (1907).

säure wurde, nachdem der Apparat schon in der Kälte mit Wasserstoff gefüllt war, mit einem Wasserstoffstrom in die Absorptionsflasche fortgeführt. Die Absorptionsgefäße für die Kohlensäure bestanden aus zwei hintereinander geschalteten Spiralwaschflaschen mit abgemessenen Mengen von $\frac{n}{10}$ -Barytwasser, von denen die erste — je nach der Reaktionsfähigkeit der reagierenden Verbindung — mit etwa 20—50 ccm, die zweite, die nur als Sicherheitsflasche dienen sollte, mit 10—20 ccm beschickt war. Die Menge der abgespaltenen Kohlensäure wurde durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ -Bernsteinsäure bestimmt.

Die zwei Ansätze am Apparat machten es möglich, durch einfaches Umstellen der Hähne die entwickelte Kohlensäure abwechselnd in verschiedene Gefäße zu leiten, und zwar wurden nach je einer Stunde die Vorlagen gewechselt. Die in der Waschflasche befindliche geringe Kohlensäuremenge wurde durch einen seitlich eingeleiteten Wasserstoffstrom in die Absorptionsflasche übergeführt.

Das zweite Reaktionsprodukt, die Äthylenverbindung, wurde nur dann isoliert, wenn es besonderes Interesse beanspruchte und wenn die Carbonylverbindung so reaktionsfähig war, daß es in größeren Mengen entstand. In der Regel wurde es durch Verschmelzen von Keten-Chinolin mit der betreffenden Carbonylverbindung bei 130—150° unter Durchleiten eines Kohlensäure- oder Wasserstoffstromes dargestellt. Höheres Erhitzen (Temperaturen von 180° bis 200°) ist zu vermeiden, weil sich dabei das Keten-Chinolin polymerisiert.¹⁾

In manchen Fällen wurde auch Diphenylketen in freier Form auf die Carbonylverbindung einwirken gelassen; und zwar wurde das in einem zugeschmolzenen Reagenrohr unter Kohlensäure befindliche Keten mit der betreffenden Verbindung in ein Bombenrohr gebracht,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 530 (1911).

dieses capillar ausgezogen, dann durch öfteres Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlensäure dasselbe mit diesem Gas gefüllt, zugeschmolzen und nach dem Zertrümmern des Reagensrohres erhitzt.

Als primäre Reaktionsprodukte sollten sich β -Lactone bilden; diese wurden aber auch bei Verbindungen mit sehr additionsfähigem Carbonyl nie beobachtet, auch dann nicht, wenn die Versuche in der Kälte angestellt wurden.¹⁾

Der Übersicht halber sei noch die Anordnung der zahlreichen, in folgender Arbeit untersuchten Verbindungen angegeben:

- I. Aliphatische Carbonylverbindungen,
- II. Benzaldehyd und Derivate,
- III. Benzophenon und Derivate,
- IV. Acetophenon und Derivate,
- V. Säurederivate,
- VI. Dibenzalaceton und Derivate,
- VII. Benzalacetophenon und Derivate,
- VIII. Sonstige ungesättigte Ketone,
- IX. Pyron und Derivate,
- X. Campher und Derivate,
- XI. Sonstige Carbonylverbindungen.

I. Aliphatische Carbonylverbindungen.

Formaldehyd.

Der gasförmige Formaldehyd konnte als solcher mit Diphenylketen zwecks Messung nicht zur Reaktion gebracht werden. Mit Paraformaldehyd, der sich bei der hohen Versuchstemperatur langsam entpolymerisiert, wurde dagegen ein Versuch ausgeführt. Die Messung ist wegen der Flüchtigkeit des Formaldehyds natürlich nicht genau. Die relativ große Kohlensäuremenge zeigt aber an, daß das Carbonyl des Formaldehyds überein-

¹⁾ In der Regel tritt in der Kälte keine Reaktion ein.

stimmend mit seinem sonstigen Verhalten und mit den Resultaten der Tabelle auf S. 47 recht ungesättigt ist.

Messung: 1:1¹⁾ Aldehyd = 0,1500 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	7,3	7,3
2	2,3	9,6

Messung: 1:10¹⁾ Aldehyd = 0,0750 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	5,3	10,6
2	1,0	12,6
3	0,7	14,0

Als *Reaktionsprodukt* sollte aus dem Formaldehyd *asymmetrisches Diphenyläthylen* entstehen. Dieses konnte aber nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

In der Kälte reagiert Formaldehyd mit Diphenylketen nicht. Leitet man in eine $\frac{1}{2}$ n-Lösung von Diphenylketen in Petroläther Formaldehyd ein und läßt etwa eine Woche stehen, so ist das Keten noch unverändert, wie durch Überführen in Diphenylelessigsäure nach Zusatz von Wasser nachgewiesen wurde.

In der Wärme bildet sich dagegen aus reinem Diphenylketen und Formaldehyd beim 12stündigen Erhitzen im Bombenrohr auf 130° eine weiße, steinharte Masse, und zweckmäßig setzt man deshalb den Reagenzien vorher Benzol zu. Beim 15stündigen Erhitzen von 12,5 g reinem Diphenylketen mit 2,3 g Paraformaldehyd und 15 ccm Benzol in einer Bombe auf 130° scheidet sich aus dem Benzol eine weiße Masse aus, die mit Äther öfter nachgewaschen wurde. Dieser in Äther unlösliche Teil besteht aus zwei Körpern, die durch Auskochen mit Dichloräthylen getrennt wurden. Der lös-

¹⁾ Die Bezeichnungen 1:1 und 1:10 sollen bei allen Versuchen angeben, daß entweder 1 Mol. C=O-Verbindung mit 1 Mol. Keten-Chinolin oder 1 Mol. mit 10 Mol. zur Reaktion gebracht ist.

liche Teil (4 g) schmilzt bei 241° und ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstigen Eigenschaften identisch mit dem dimolekularen Diphenylketen, dem Tetraphenyldiketocyclobutan¹⁾ (Schmelzp. $244\text{--}245^{\circ}$). Der in Dichloräthylen unlösliche Teil (2,5 g) ist ein in allen organischen Solvenzien unlösliches, farbloses, amorphes Produkt, dessen Konstitution nicht festgestellt werden konnte. Zur Entfernung von etwas beigemengtem Paraformaldehyd wird es im Vakuum 6 Stunden auf 150° erhitzt und schmilzt dann bei $273\text{--}275^{\circ}$ unter Zersetzung, und zwar unter Entwicklung von Formaldehyddämpfen:

I. 0,1009 g gaben 0,2932 CO_2 und 0,0540 H_2O .
 II. 0,1557 g „ 0,4520 CO_2 „ 0,0800 H_2O .
 Gef.

	I	II
C	79,29	79,16
H	5,99	5,75

Der in Äther und Benzol lösliche Teil enthält neben etwas Diphenylelessigsäure (0,9 g), die von unverändertem Keten herrührt, und die durch Ausschütteln mit Soda entfernt wird, ein weiteres Polymeres des Diphenylketens vom Schmelzp. 173° , dessen Konstitution noch unbekannt ist, das aber auch schon durch Erhitzen von Keten-Chinolin früher erhalten worden war.¹⁾ Durch Behandeln mit Essigester wurde es von den reichlich entstandenen schmierigen Nebenprodukten²⁾ getrennt. Die letzteren enthalten das eigentliche Reaktionsprodukt, das Diphenyläthylen, allerdings nicht in freier Form, sondern umgewandelt in sein dimolekulares Polymeres, das 1,1,3,3-

¹⁾ Bei längerem Erhitzen von Diphenylketen-Chinolin auf 180° bildet sich neben dem Tetraphenyldiketocyclobutan vom Schmelzp. $244\text{--}245^{\circ}$ ein noch nicht näher untersuchtes Polymeres, das ganz rein bei 176° schmilzt. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 44, 530 (1911).

²⁾ Es wurde ohne Erfolg versucht, daraus durch Ausziehen mit Petroläther das freie Diphenyläthylen zu gewinnen.

*Tetraphenylcyclobutan.*¹⁾ Zu seiner Isolierung wurden die schmierigen Nebenprodukte destilliert; aus dem öligen Destillat schieden sich bei längerem Stehen geringe Mengen Krystalle ab, die bei 108—110° schmolzen, und durch Mischprobe (109 — 111°) mit Tetraphenylcyclobutan, das durch Polymerisation von reinem Diphenyläthylen dargestellt war, identifiziert wurden.

Beim Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in reines, auf 100° erhitztes Diphenylketen erhält man im wesentlichen dasselbe Resultat; als Hauptprodukt die Kettenpolymeren, und spurenweise das Tetraphenylcyclobutan. Das bei 275° schmelzende Produkt wurde dabei nicht beobachtet.

Es wurde weiter versucht, Paraformaldehyd, wie bei der Messung geschehen, mit Diphenylketen-Chinolin zur Reaktion zu bringen, und durch 15 stündiges Erhitzen von 10 g Diphenylketen-Chinolin mit 1 g Paraformaldehyd und 15 ccm Benzol auf 130° 1,8 g eines Körpers vom Schmelzp. 279—280°, der mit dem oben beschriebenen identisch ist, erhalten, ferner 0,7 g des Tetraphenyldiketocyclobutans und 2,4 g des unbekannten Kettenpolymeren vom Schmelzp. 173°. Das Tetraphenylcyclobutan konnte wieder nur in sehr geringen Mengen isoliert werden, und freies Diphenyläthylen war nicht nachweisbar. Das Resultat ist also im wesentlichen dasselbe wie beim ersten Versuch.

Acetaldehyd.

Wegen der Flüchtigkeit des Acetaldehyds konnten keine Messungen vorgenommen werden. Es wurde aber versucht, das Reaktionsprodukt zu isolieren: der Aldehyd (2,5 g) wurde mit reinem Diphenylketen (10 g) zur Reaktion

¹⁾ Dieses Polymere ist in Thieles Laboratorium dargestellt. Vgl. Hildebrand, Dissertation, Straßburg 1909, und zwar durch Behandeln von asymmetrischem Diphenyläthylen mit Jod. Schmelzpunkt 112°.

gebracht, und zwar 18 Stunden auf 120° erhitzt. Das Produkt, eine ölige Masse, aus der sich geringe Mengen Krystalle ausgeschieden hatten, wurde zuerst in Kohlensäureatmosphäre mit Petroläther ausgezogen, um das überschüssige Keten zu entfernen. Aus dieser Lösung wurden nach Zusatz von Äther und Wasser¹⁾ nur 0,2 g Diphenylessigsäure erhalten, die dem nicht in Reaktion getretenen Keten entsprechen; ein Zeichen dafür, daß sich fast alles Keten umgewandelt hat. Aus dem in Petroläther unlöslichen öligen Rückstand schieden sich nach Zusatz von Äther 2,4 g weiße Krystalle aus, die nach Schmelzp. (242°) und Mischprobe Tetraphenyldiketocyclobutan darstellen. Aus der ätherischen Mutterlauge krystallisierten nach dem Ausschütteln mit Sodaauslösung 3 g des anderen Keten-Polymeren vom Schmelzpunkt 173° , das auch beim Formaldehyd erhalten wurde, aus. Beim völligen Abdunsten des Äthers erhält man ein Öl, das sich beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zersetzte. Nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade wurden 0,6 g Diphenylessigsäure daraus gewonnen, und es liegt eventuell im Öl eine esterartige Verbindung vor, die dadurch entstanden ist, daß das Aldehyd in der Enolform mit dem Keten in Reaktion getreten ist.

Önanthol.

Messung: 1:1 Aldehyd = 1,0010 g Keten = 2,2700 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 175,6 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,5	1,4
2	0,8	1,8
3	0,2	2,0

¹⁾ Man fügt Äther und darauf Wasser zu, weil sonst sich Diphenylessigsäureanhydrid bildet, das gegen Sodaauslösung ziemlich beständig ist. Vergl. diese Annalen 356, 76 (1907).

Chloral.

Messung ¹⁾: 1:1 Aldehyd = 1,6600 Keten = 2,9190 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 225,1 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	10,0	4,4	0,00046
2	5,8	7,0	0,00038
3	4,1	8,8	0,00032

Zur Darstellung des Reaktionsproduktes wurden 7,0 g Chloral mit 9,0 g reinem Diphenylketen in einer Bombe 12 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Soda und Wasser ausgeschüttelt und dann das Lösungsmittel abgedunstet. Das sich ausscheidende dicke Öl wird durch Auskochen mit Methylalkohol von der Hauptmenge der bei der Reaktion entstandenen Harze getrennt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde das nach 2 Wochen nicht krystallisierende Öl mit alkoholischem Kali (10 prozentig) durch vierstündiges Kochen auf dem Wasserbade verseift und so das *Trichlormethyldiphenyläthylen* in die bekannte ²⁾ *Diphenylacrylsäure* übergeführt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt die Diphenylacrylsäure unrein aus. Nach dem Auswaschen mit Benzol wurde sie aus Eisessig umkrystallisiert (Schmelzp. 159—161°). Die Säure wurde mit einer aus Oxomalonsäureester und Diphenylketen ³⁾ erhaltenen Diphenylacrylsäure durch Mischprobe identifiziert.

¹⁾ Die Messung ist wegen der Flüchtigkeit des Chlorals (Schmelzp. 98°) sehr ungenau. Es wurde während der einzelnen Messungen kein Wasserstoff durch den Apparat geleitet, um das Chloral nicht in die Vorlagen überzutreiben, sondern nur kurze Zeit am Schluß jeder Stunde. Ferner wird nach Gärtner, Chem. Zentralbl. 1906, I, 518 und 1807, Chloral durch tertiäre Basen polymerisiert, die Gegenwart des Chinolins könnte also ungünstig sein.

²⁾ H. Rupe und E. Busolt, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4539 (1907) (Schmelzp. 162°). Kohler und Johnstin, Chem. Zentralbl. 1905, I, 525 (Schmelzp. 159°).

³⁾ Die Reaktion wird später beschrieben.

Phoron.

Messung: 1 : 1 Keton = 1,2224 g Keten = 2,2900 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 177,1 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	11,6	6,5
2	6,9	10,3
3	2,6	11,8

Ketopentadiendicarbonsäuredimethylester.¹⁾

Messung: 1 : 1 Ester = 0,9900 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	35,7	35,7
2	2,6	38,3
3	2,1	40,4

Kohlensäuredimethylester.

Messung²⁾: 1 : 1 Ester = 0,6134 g Keten = 1,7620 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 136,3 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,5	0,37

Tetramethylharnstoff.³⁾

Messung: 1 : 1 Harnstoff = 1,0507 g Keten = 2,3410 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 181,0 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	6,1	3,4
2	1,1	4,0
3	0,8	4,45

¹⁾ F. Straus u. Muffat, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3295 (1904).

²⁾ Die Messung ist wegen des tiefen Siedepunktes des Esters (91°) sehr ungenau. Vgl. Anm. bei Chloral.

³⁾ Michler und Escherich, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1164 (1879) (Siedep. 175°).

II. Benzaldehyd und Derivate.

Benzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 2,5225 g Keten = 6,1460 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 475,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	18,3	3,8	0,00039
2	13,1	6,6	0,00035
3	12,7	9,3	0,00034

Messung: 1 : 10 Aldehyd = 0,2841 g Keten = 6,6 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 53,6 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_1
1	2,3	4,2	0,019
2	1,9	7,7	0,017
3	1,2	9,9	0,015

Reaktionsprodukt: *Triphenyläthylen*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

5 g Benzaldehyd wurden mit 5 g Keten-Chinolin 6 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit Soda, Salzsäure und Wasser geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels krystallisiert das Triphenyläthylen langsam aus; es ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser leicht löslich. Aus Petroläther krystallisiert es in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 72° . Ausbeute 2,5 g.

0,1796 g gaben 0,6174 CO_2 und 0,1040 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$	Get.
C	93,75	93,75
H	6,25	6,47

p-Toluylaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,5710 g Keten = 3,3050 g.
 Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ = 260,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	11,2	4,3	0,00045
2	6,6	6,8	0,00036
3	6,2	9,2	0,00034

p-Chlorbenzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,7022 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	3,6	3,6	0,00037
2	3,4	7,0	0,00037
3	3,1	10,1	0,00037

o-Methoxybenzaldehyd.¹⁾

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,3600 Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	49,9	24,9	0,0033
2	20,1	35,0	0,0027
3	17,3	43,7	0,0026

m-Methoxybenzaldehyd.

Tieman²⁾ stellt den *m*-Methoxybenzaldehyd aus *m*-Oxybenzaldehyd mit Jodmethyl und festem Kali dar. Dieses Produkt enthält aber etwas *m*-Methoxybenzylalkohol, der nach der Canizzaroschen Reaktion entstanden ist und von dem *m*-Methoxybenzaldehyd nicht zu trennen ist. Man bekommt dagegen den *m*-Methoxybenzaldehyd in reinem Zustande beim Arbeiten analog der von Perkin³⁾ beim *o*-Methoxybenzaldehyd gegebenen Vorschrift, indem man eine Lösung von 0,9 g Natrium (1 Mol.) in 15 ccm Methylalkohol mit 5 g *m*-Oxybenzaldehyd (1 Mol.) und 14 g Jodmethyl in einer Bombe 4 Stunden auf 100° erhitzt, und das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Siedep. 230°. Ausbeute 4,5 g reines Produkt.

¹⁾ Dargestellt nach Perkin, diese Annalen 145, 302 (1868).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2044 (1882).

³⁾ Diese Annalen 145, 302 (1868).

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,5771 g Keten = 1,0970 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 84,85 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	2,9	3,4	0,00035
2	2,4	6,8	0,00034
3	2,2	8,9	0,00033

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,1910 g Keten = 2,2463 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 175,15 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	5,7	3,4	0,00035
2	5,6	6,6	0,00035
3	4,8	9,5	0,00035

p-Methoxybenzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,1692 g Keten = 3,2150 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 240,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	43,0	17,8	0,0022
2	20,5	26,3	0,0018
3	12,2	31,3	0,0015

Messung: 1 : 10 Aldehyd = 0,4163 g Keten = 7,7 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 61,2 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	16,0	26,2	0,13
2	12,7	46,9	0,14
3	10,3	63,7	0,14

Reaktionsprodukt: *p*-Methoxytriphenyläthylen,
 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

4 g Anisaldehyd wurden mit 4 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierten aus der Schmelze weiße Krystalle, die mit Methylalkohol ausgewaschen und aus Essigester umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 81—82°.

0,1785 g gaben 0,5756 CO₂ und 0,0977 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ O	Gef.
C	88,11	87,99
H	6,29	6,12

Acetat des p-Oxybenzaldehydes.

Das Ausgangsprodukt wurde nach Richters¹⁾ Vorschrift aus p-Oxybenzaldehyd und Acetanhydrid dargestellt. Durch Destillation im Vakuum erhält man es in besserer Ausbeute als nach den Angaben. Siedep. 152 bis 153° bei 17 mm. Ausbeute 4,5 g aus 7 g des Oxybenzaldehydes.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 1,8605 g Keten = 2,6520 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 206,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	11,7	5,7	0,00060
2	11,0	11,0	0,00061
3	6,8	14,3	0,00056

p-Dimethylamidobenzaldehyd.

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,3725 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,4	52,8
2	1,5	55,8
3	0,3	56,4

Messung: 1 : 1 Aldehyd = 0,3725 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,5	53,0
2	1,6	56,2
3	0,2	56,6

Messung: 1 : 10 Aldehyd = 0,4226 g Keten = 6,9 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 56,7 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	55,1	95,4
2	2,2	99,2
3	0,6	100,1

Da 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Diphenylketen nur zu 56 Proz. und 1 Mol. Aldehyd mit 10 Mol. Diphenyl-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4293 (1901).

keten zu 100 Proz. reagierte, so wurde angenommen, daß das Keten durch eine vom Aldehyd katalytisch beschleunigte Polymerisation verbraucht würde. Wäre das der Fall, so müßte ein Überschuß des Aldehydes das Keten noch schneller polymerisieren und die Reaktion unter Kohlensäureabspaltung vermindern. Tatsächlich aber reagieren 10 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Keten unter stärkerer Kohlensäureentwicklung; welcher Art die Nebenreaktion ist, konnte bisher nicht aufgeklärt werden.¹⁾

Messung: 10 : 1 Aldehyd = 3,7 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	36,5	73,0
2	0,6	74,2
3	0,2	74,6

Reaktionsprodukt: *p*-Dimethylamidotriphenyläthylen,



Erhitzt man $\frac{1}{2}$ Mol. Diphenylketen-Chinolin mit 1 Mol. Dimethylamidobenzaldehyd auf 120°, so findet eine stürmische Reaktion unter Kohlensäureentwicklung statt. Beim Zusatz von Äther und längerem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert aus und kann aus sehr viel Alkohol oder Ligroin in Form von gelb bis schwach gelbgrün gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 126—127° erhalten werden.²⁾ Das Dimethylamidotriphenyläthylen ist als Base in Säuren löslich, und zwar ist die saure Lösung, wie zu erwarten war, farblos. Beim Versetzen mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff fällt ein voluminöser Niederschlag aus.

¹⁾ Es wurde weiter vermutet, daß das Dimethylamidotriphenyläthylen sich mit dem Diphenylketen verbindet, und so das Keten aus dem Prozeß ausgeschaltet würde. Beide Körper reagieren aber in reinem Zustand unter den Versuchsbedingungen nicht miteinander.

²⁾ Da die Base autoxydabel ist, krystallisiert man sie im Kohlensäurestrom um.

- I. 0,1635 g gaben 0,5284 CO₂ und 0,1061 H₂O.
 0,1821 g „ 7,26 ccm Stickgas bei 18° u. 748 mm Druck.
 II. 0,1711 g „ 0,5526 CO₂ und 0,1102 H₂O.
 0,1325 g „ 5,26 ccm Stickgas bei 18° u. 748 mm Druck.

	Ber. für C ₁₂ N ₂₁ N	Gef.	
		I	II
C	88,29	88,14	88,08
H	7,02	7,21	7,16
N	4,68	4,51	4,49

Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Dimethylamidobenzaldehyd war Hoffnung vorhanden, daß schon in der Kälte eine Anlagerung einträte, und daß man deshalb hier das primäre β -Lacton erhalten könnte. Aber Dimethylamidobenzaldehyd tritt mit einer $\frac{1}{2}$ -n-Lösung von Diphenylketen in Petroläther in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht in Reaktion. Bringt man dagegen den Aldehyd mit reinem Diphenylketen zusammen, erwärmt auf etwa 40—50°, um den Aldehyd zu lösen, und läßt einen Tag in der Kälte stehen, so hat sich schon viel Dimethylamidotriphenyläthylen gebildet; das β -Lacton wurde auch so nicht erhalten.

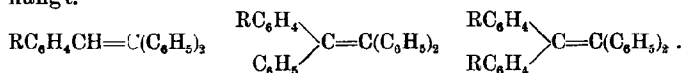
Endlich wurde Dimethylamidobenzaldehyd mit Keten-Chinolin unter einem Kohlensäuredruck von 120 Atm. 6 Stunden auf etwa 140° erhitzt. Die Nebenreaktion, die den Messungen zufolge stattfindet, könnte auf einer Umlagerung oder Polymerisation des β -Lactons¹⁾ beruhen. Eine solche Nebenreaktion müßte in größerem Umfange eintreten, wenn durch den hohen Kohlensäuredruck die CO₂-Abspaltung aus dem β -Lacton zurückgedrängt wird. Es wurde hier aber auch hauptsächlich das Äthylenderivat neben schmierigen Substanzen erhalten.

III. Benzophenon und Derivate.

Wie in der vorigen Gruppe, so wurde auch hier eine Reihe der Reaktionsprodukte isoliert, und zwar

¹⁾ Schroeter hat die Annahme gemacht, daß β -Lactone sich zu höher molekularen Körpern polymerisieren können; diese Annalen 367, 164 (1909).

sollte untersucht werden, wie die Additionsfähigkeit der Äthylenbindung in den substituierten Triphenyläthylenen und Tetraphenyläthylenen von den Substituenten abhängt.



Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Aber hauptsächlich scheinen die dimethylamidosubstituierten Verbindungen ein von den Stammkohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten, und zwar eine viel größere Additionsfähigkeit, zu zeigen.

Benzophenon.

Messung: 1:1 Keton = 1,8200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 200$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.		K_2
	I	II	I	II	
1	2,8	3,1	1,4	1,5	0,000140
2	2,6	2,8	2,7	2,3	0,000195
3	2,4	2,6	3,9	4,2	0,000131
6	5,3		6,5		0,000117
9	4,2		8,7		0,000106

Messung: 1:10 Keton = 0,4550 g Keten = 6,5 g.
Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 50$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	2,1	4,2	0,018
2	1,5	7,2	0,016
3	1,2	9,6	0,015
6	2,7	15,0	0,012
9	2,9	19,8	0,011

Reaktionsprodukt: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

6 g Benzophenon wurden mit 9 g Keten-Chinolin 10 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt ein durch Tetraphenyldiketocyclobutan verunreinigtes *Tetraphenyläthylen* dar. Durch öfteres Umkrystallisieren aus viel Eisessig können beide Körper getrennt werden. Das schwerer lösliche Tetraphenyl-

äthylen fällt aus der heißen Eisessiglösung zuerst aus, während das polymere Diphenylketen erst bei längerem Stehen aus der Mutterlauge auskrystallisiert. Das Tetraphenyläthylen (Schmelzp. 220°) ist identisch mit einem aus Diphenylbrommethan dargestellten Produkt.

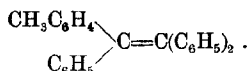
Methylbenzophenon.

Messung: 1:1 Keton = 1,9600 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	4,7	2,8	0,00023
2	4,1	4,4	0,00023
3	4,0	4,6	0,00023

Reaktionsprodukt: *p*-Methyltetraphenyläthylen,



4,5 g Keton wurden mit 4 g Keten-Chinolin 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Soda und Wasser ausgeschüttelt und das Lösungsmittel verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt und krystallisiert aus Eisessig, Schmelzp. 153°. Ausbeute 2,9 g.

0,1926 g gaben 0,6593 CO₂ und 0,1113 H₂O.

	Ber. für C ₂₇ H ₂₂	Gef.
C	93,64	93,36
H	6,33	6,46

*Dimethylbenzophenon.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,1000 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
	I	II	I	II
1	6,2	5,9	3,1	2,9
2	4,6	4,4	5,4	5,2
3	3,8	3,7	7,3	7,0

¹⁾ Dargestellt nach Limpricht, diese Annalen 312, 92 (1900) (Schmelzp. 95°).

p-Chlorbenzophenon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,1645 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	4,5	2,2	0,00025
2	3,9	4,2	0,00022
3	3,0	5,7	0,00020

p,p-Dichlorbenzophenon.²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,9560 g Keten = 0,9854 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 76,3 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	3,8	4,9	0,0005
2	2,1	7,7	0,0004
3	1,4	9,6	0,0004

p-Phenylbenzophenon.³⁾

Das schon früher beschriebene Ausgangsprodukt wurde nach der Friedel-Kraftsschen Reaktion aus Diphenyl (7,5 g), Benzoylchlorid (7 g) und Aluminiumchlorid (7 g) in Schwefelkohlenstofflösung (50 ccm) durch 5 stündiges Kochen dargestellt. Nach dem Aufarbeiten wird die erhaltene weiße Krystallmasse zur Entfernung des unveränderten Diphenyls mit Petroläther mehrmals ausgekocht. Der zurückbleibende Körper, das Phenylbenzophenon wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 102—103°.

Messung: 1:1 Keton = 2,5170 g Keten = 2,5040 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 194,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,5	2,4
2	3,1	4,0
3	2,5	5,3

¹⁾ Wegerhoff, diese Annalen 252, 6 (1889) (Schmelzp. 73°).

²⁾ Dittrich, diese Annalen 264, 175 (1891) (Schmelzp. 149°).

³⁾ Wolf, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2032 (1881) (Schmelzp. 100°).

p-Benzophenoncarbonsäuremethylester (*p*-Benzoylbenzoesäuremethylester.)¹⁾

Messung: 1:1 Ester = 2,4000 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	3,6	1,8	0,00018
2	3,0	3,3	0,00017
3	2,5	4,6	0,00016

*Benzophenondicarbonsäuredimethylester.*²⁾

Die Messung ist wegen des hohen Schmelzpunktes des Ketons (Schmelzp. 225°) nicht genau. Ein Teil des Ketons schmilzt nämlich nicht in der ersten Stunde.

Messung: 1:1 Ester = 1,8024 g Keten = 1,5632 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 120,9 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,3	3,6
2	7,2	9,6
3	0,4	9,9

m-Nitrobenzophenon.

Die beobachtete starke Kohlensäureentwicklung rührt wahrscheinlich von einer Reaktion zwischen der Nitrogruppe und Diphenylketen her. Trinitrobenzol reagiert beim Erhitzen mit Keten auch unter stürmischer Kohlensäureentwicklung.

Messung: 1:1 Keton = 2,2700 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	72,1	36,1
2	2,3	37,2
3	1,0	37,7

¹⁾ Darstellung der Säure aus Methylbenzophenon, Zincke, diese Annalen 161, 98 (1872). Darstellung des Esters: Plaskuda, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 988 (1874) (Schmelzp. 107°).

²⁾ Limpricht, diese Annalen 312, 92 (1901).

o-Methoxybenzophenon.

Zur *Darstellung* derselben geht man am besten von Salicylsäure aus. Salicylsäure wird nach dem Lösen in $\frac{1}{10}$ -Kalilauge durch Schütteln mit der genau berechneten Menge Dimethylsulfat in der Kälte in die schon von Graebe und Ullmann erhaltene *Methylsalicylsäure* übergeführt.¹⁾ Bei Anwendung von überschüssigem Dimethylsulfat erhält man den Methylsalicylsäuremethylester.

Die rohe Methylsalicylsäure wurde eine Stunde mit der gleichen Menge Thionylchlorid²⁾ auf dem Wasserbad rückfließend gekocht und so in das *Chlorid* übergeführt. Nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 133° bei 19 mm Druck.

Das *o*-Methylsalicylsäurechlorid wird dann nach den Angaben von Graebe und Ullmann³⁾ mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensiert, und so das *o*-Oxybenzophenon dargestellt. Das rohe Oxybenzophenon endlich wurde nach Ullmanns⁴⁾ Methode mit Dimethylsulfat methyliert. Das *o*-Methoxybenzophenon wurde in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Siedep. 196° bei 18 mm Druck. Es ist ein schwach gelb gefärbtes Öl. Die Ausbeuten beim Methylieren sind gering.

0,3317 g gaben 0,9589 CO_2 und 0,1623 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	79,22	78,91
H	5,65	5,49

Messung: 1:1 Keton = 0,5502 g Keten = 0,6711 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 51,9$ ccm.

¹⁾ Die Säure wurde früher durch Verseifen von *o*-Methoxybenzoesäureester erhalten. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 824 (1896).

²⁾ Die Chlorierung wurde früher mit PCl_5 ausgeführt. Pinnow und Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 158 (1895).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 824 (1896).

⁴⁾ Diese Annalen **327**, 104 (1903).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	5,2	10,0	0,0011
2	2,5	14,8	0,0008
3	1,1	16,9	0,0007

m-Methoxybenzophenon.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde das m-Oxybenzophenon aus m-Amidobenzophenon nach Smith¹⁾ dargestellt und das rohe Oxybenzophenon mittelst Dimethylsulfat nach Ullmanns²⁾ Methode methyliert. Das m-Methoxybenzophenon wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep. 201° bei 17 mm. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 44° aus Petroläther.

0,1224 g gaben 0,3556 CO₂ und 0,0635 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	79,23	79,23
H	5,65	5,79

Messung: 1:1 Keton = 1,8564 g Keten = 2,2640 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 175,1 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	7,0	3,9	0,00040
2	3,7	6,0	0,00032
3	2,3	7,3	0,00027

*p-Methoxybenzophenon.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,1200 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.		K ₂
	I	II	I	II	
1	8,5	8,5	4,2	4,2	0,00044
2	5,3	5,4	6,9	7,4	0,00037
3	4,3	4,0	9,0	9,4	0,00033
6	10,2	7,0	14,1	12,9	0,00027
9	6,1	3,3	17,2	14,4	0,00023

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 4044 (1891).

²⁾ Diese Annalen 327, 104 (1903).

³⁾ Dargestellt nach Gattermann, Ehrhardt und Maisch, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1204 (1890) (Schmelzp. 61—62°).

Messung: 1:10 Keton = 0,5064 g Keten = 6,5 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 47,8 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	3,4	7,1	0,032
2	2,9	13,2	0,031
3	2,8	19,2	0,031

p,p-Dimethoxybenzophenon.¹⁾

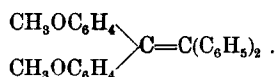
Messung: 1:1 Keton = 2,4200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	13,3	6,6	0,0007
2	10,1	11,7	0,0007
3	6,3	14,9	0,0006

Messung: 1:10 Keton = 0,6050 g Keten = 6,5 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	5,8	11,6	0,049
2	3,9	19,4	0,047
3	3,8	27,0	0,046

Reaktionsprodukt: *p,p*-Dimethoxytetraphenyläthylen.



2,4 g Keton wurden mit 2,5 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird aus Essigester umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159—160°. Ausbeute 2 g.

0,4674 g gaben 1,4662 CO₂ und 0,2566 H₂O.

	Ber. für C ₂₈ H ₂₄ O ₂	Gef.
C	85,71	85,57
H	6,12	6,14

¹⁾ Aus Anissäurechlorid und Anisol nach der Friedel-Kraftschen Synthese dargestellt. Schmelzp. 144°. (Frühere Darstellung aus Anisilsäure Ber. d. d. chem. Ges. 14, 328 [1881].)

o-Dimethylamidobenzophenon.

Dasselbe konnte nicht dargestellt werden. Zur Darstellung wurden folgende Versuche angestellt:

I. Auf analoge Weise, wie man das p-Derivat aus Benzanilid und Dimethylanilin mit Phosphoroxychlorid darstellt¹⁾, sollte aus Benzanilid, p-Nitrodimethylanilin und Phosphoroxychlorid das o-Dimethylamido-p-nitrobenzophenon erhalten werden. Die Nitrogruppe könnte dann durch entsprechende Behandlung durch Wasserstoff ersetzt und so das o-Dimethylamidobenzophenon gewonnen werden. Es entsteht aber statt dessen bei der Kondensation ein anderer Körper vom Schmelzpt. 87 bis 88° aus Methylalkohol, der nicht weiter untersucht wurde. (Gef. C = 46,49; H = 4,19; N = 20,92 Proz.)

II. Baeyer²⁾ hat das o-Tetramethyldiamidobenzophenon aus dem Dimethylamidoanthranilsäureester und o-Joddimethylanilin erhalten. Analog diesem Verfahren sollte aus o-Joddimethylanilin und Benzoesäureester das o-Dimethylamidobenzophenon entstehen. Die Grignard'sche Verbindung wurde zu überschüssigem Benzoesäureester im Wasserstoffstrom zufließen gelassen. Es entsteht trotz des Esterüberschusses hauptsächlich das schon von Baeyer dargestellte³⁾ Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol und nur Spuren eines mit Wasserdampf flüchtigen Öles, das auf diese Weise von dem Carbinol getrennt wurde.⁴⁾ Das Öl wurde im Vakuum destilliert. Siedepunkt 198° bei 25 mm Druck. Es wurde mit Keten in Reaktion gebracht, wobei es nicht unter Kohlensäureentwicklung reagierte und es stellt wahrscheinlich des-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 41751.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2761 (1905).

³⁾ Diese Annalen 354, 197 (1907).

⁴⁾ Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurden durch Umkrystallisieren aus Wasser Nadeln vom Schmelzpt. 166—168° erhalten, die nach Analyse das Jodwasserstoffsaltz des Carbinols darstellen und durch Behandeln mit NaOH in dasselbe (Schmelzpunkt 103°) übergeführt werden können.

halb die unten beschriebene Monomethylverbindung dar.¹⁾ Die Stickstoffbestimmung stimmt auch auf diese besser als auf das Dimethylamidobenzophenon.

0,0850 g gaben 5,03 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für	Gef.
	$C_{15}H_{15}ON$	$C_{14}H_{13}ON$
N	6,22	6,90
		6,99

III. Doebner hat das p-Dimethylamidobenzophenon durch Erhitzen von Malachitgrün mit Salzsäure erhalten.²⁾ Es wurden deshalb 2 g des o,o-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols 16 Stunden mit 10 ccm konz. Salzsäure in einer Bombe auf 165° erhitzt. Es resultierten nur harzige Produkte.

IV. Endlich wurde versucht, das o-Amidobenzophenon³⁾ auf verschiedene Weise zu methylieren; es entstand aber in allen Fällen nur das o-Monomethylamidobenzophenon.⁴⁾

2 g o-Amidobenzophenon wurden mit 10 ccm Alkohol, 5 ccm Jodmethyl und 5 g gepulvertem Kali in einem Schüttelbombenofen 60 Stunden auf 100° erhitzt.⁵⁾ Nach dem Abdampfen des überschüssigen Jodmethyls und Alkohols und Lösen des Reaktionsproduktes in wenig

¹⁾ Die Bildung könnte so erklärt werden, daß das p-Joddimethylanilin durch p-Jodmonomethylanilin verunreinigt war.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2225 (1880).

³⁾ Gabriel und Stelzner, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1303 (1898). Die Darstellung wurde in der Weise abgeändert, daß man das rohe o-Nitrodiphenylmethan, anstatt es mit überhitztem Dampf zu reinigen, in Petroläther aufnahm, wobei harzige Produkte ungelöst bleiben.

⁴⁾ Die p- und m-Verbindungen werden unter den gleichen Bedingungen, wie die hier angewandten, leicht völlig methyliert; also ist die Reaktionsträgheit der Amidogruppe im o-Amidobenzophenon entweder darauf zurückzuführen, daß sie sterisch behindert ist; wahrscheinlich aber wird durch die Nachbarschaft des Carbonyls die Additionsfähigkeit der Amidogruppe geschwächt, so daß sie nicht mehr in den fünfwertigen Zustand übergehen kann.

⁵⁾ Vgl. die Darstellung von methylierten Ketonen: Nef, diese Annalen 310, 318 (1899).

Methylalkohol erhält man geringe Mengen eines Salzes das, aus Wasser umkrystallisiert, bei 184—186° schmilzt und sich dabei eventuell unter Jodmethylasspaltung zersetzt. Da vermutet wurde, daß es das quaternäre Jodid sei, wurde es, zur Überführung in die tertiäre Base, 10 Minuten im Vakuum auf 190° erhitzt, und der Rückstand, der eventuell die tertiäre Base darstellt, destilliert; Siedep. 185—187° bei 12 mm. Das Destillat, ein gelbes Öl, erstarrt nach einigem Stehen zu schwachgelben Krystallen von 69° aus Petroläther. Das Produkt ist identisch mit der unten beschriebenen sekundären Base und reagiert mit Diphenylketen nicht unter Kohlensäureentwicklung.

Die methylalkoholische Mutterlauge des Salzes wurde eingedampft, und das erhaltene Öl destilliert. Siedep. 280 bis 290°; Schmelzp. 69° aus Petroläther, Ausbeute 2 g. Es ist das *o*-Monomethylamidobenzophenon, denn beim Erhitzen mit Keten entwickelt sich keine Kohlensäure, und ferner reagiert es, allerdings sehr schwer, mit Phenylisocyanat.

0,1203 g gaben 0,3506 CO₂ und 0,0644 H₂O.

	Ber. für	Gef.
	C ₁₄ H ₁₃ NO	C ₁₅ H ₁₅ NO
C	79,62	80,00
H	6,16	6,67
		5,99

Eine Probe wurde mit überschüssigem Phenylisocyanat einen Tag auf 100° erhitzt. Die feste Reaktionsmasse besteht aus polymerem Phenylisocyanat, etwas unverändertem Ausgangsmaterial und einem Körper vom Schmelzp. 164°, der durch Lösen in Benzol von dem Triphenylisocyanurat getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er ist wahrscheinlich das Harnstoffderivat, konnte aber wegen zu geringer Menge nicht mit Sicherheit damit identifiziert werden.

0,0324 g gaben 2,2 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	Gef.
N	8,48	8,10

Auch beim Methylieren von o-Amidobenzophenon mit überschüssigem Jodmethyl bei 100° wurde trotz 60stündigen Erhitzens nur die beschriebene Monomethylverbindung erhalten.¹⁾

Endlich wurden 2 g o-Amidobenzophenon 10 Tage lang mit 30 g Dimethylsulfat²⁾ und Kali (20prozentig), die jeden Tag portionsweise zugefügt wurden, geschüttelt. Aus der wäßrigen alkalischen Lösung konnten nach dem Behandeln mit Jodkalium nur geringe Mengen des Jodwasserstoffsalzes des o-Monomethylamidobenzophenons isoliert werden.³⁾ Schmelzp. 184—186° aus Wasser. Nach dem Zersetzen im Vakuum bei 190° resultierte wiederum das o-Monomethylamidobenzophenon. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, ein auf der alkalischen Lösung schwimmendes Öl, wurde in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Siedep. 280—286°. Schwachgelbe Krystalle aus Petroläther; Schmelzp. 69°, die identisch mit der sekundären Base sind.

m-Dimethylamidobenzophenon.

Dasselbe wurde schon von Baeyer aus m-Amidobenzophenon mittelst Dimethylsulfat dargestellt.⁴⁾ Wir erhielten es mittelst Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Das primär entstehende quaternäre Jodmethylsalz wurde nach dem Verdampfen des Alkohols aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 165° unter Jodentwicklung. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Siedep. 216° bei 15 mm. Schmelzp. 47° aus Petroläther.

Messung: 1:1 Keton = 0,5548 g Keten = 0,6377 g.

Ber. für Ba(HO)₂ = 49,3 ccm.

¹⁾ Doeberner hat so aus dem p-Amidobenzophenon das Dimethylderivat erhalten. Diese Annalen 210, 269 (1881).

²⁾ Ullmanns Methode, diese Annalen 327, 104 (1903).

³⁾ Analog dem Verfahren von Baeyer, diese Annalen 354, 189 (1907).

⁴⁾ Darstellung des m-Amidobenzophenons, Geigy u. Koenig, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2401 (1885).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,7	7,5
2	1,8	11,4
3	1,3	14,0

p-Dimethylamidobenzophenon.¹⁾

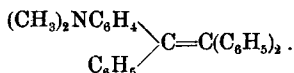
Messung: 1:1 Keton = 0,5625 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
	I	II	I	II
1	18,9	19,0	37,8	38,0
2	4,3	4,8	46,4	47,6
3	1,8	1,9	50,0	51,4

Messung: 1:10 Keton = 0,5625 g Keten = 6,5 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	32,2	64,4
2	12,5	89,4
3	5,4	100,2

Reaktionsprodukt: *p*-Dimethylamidotetraphenyläthylen,



5 g Keton wurden mit 6 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Dimethylamidotetraphenyläthylen ist etwas autoxydabel und wurde deshalb im Kohlensäurestrom aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzp. 173°.

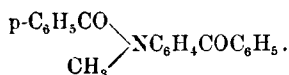
0,1145 g gaben 0,3748 CO₂ und 0,0690 H₂O.

0,1442 g „ 4,5 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₂₈ H ₂₅ N	Gef.
C	89,60	89,30
H	6,66	6,74
N	3,73	3,66

¹⁾ Dasselbe kann bequem nach D. R.-P. Nr. 41751 aus Benz-anilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid erhalten werden. Schmelzp. 89—90°.

p-Benzoylmethylamidobenzophenon,



Ausgangsmaterial: 6 g Dimethylamidobenzophenon wurden mit 3,7 g Benzoylchlorid¹⁾ auf 200° eine Stunde erhitzt und die harte Masse in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Salzsäure und Sodalösung, zur Entfernung der unveränderten Ausgangsmaterialien, abgedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzp. 105,5°. Ausbeute 4 g.

0,1450 g gaben 0,4251 CO₂ und 0,0722 H₂O.

0,1520 g „ 6,0 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N	Gef.
C	80,00	79,98
H	5,40	5,55
N	4,44	4,46

Messung: 1:1 Keton = 1,5750 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,0	4,0
2	2,0	6,0
3	1,7	7,7

Michlers Keton.

Messung: 1:1 Keton = 0,3350 g Keten = 0,3231 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 25 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	12,4	49,6 48,7
2	2,7	60,4 59,4
3	0,9	64,0 63,3

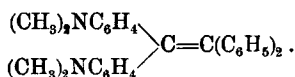
Messung: 1:10 Keton = 0,6700 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

¹⁾ Analog dem Verfahren von Hess zur Darstellung von Benzoylmethylanilin. Ber. d. d. chem. Ges. 18, 685 (1885).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	40,0	80,0
2	6,3	92,6
3	4,1	100,8

Reaktionsprodukt: *Tetramethyldiamidotetraphenyläthylen*,



4 g Michlers Keton werden mit 4,2 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt, und die entstandene Schmelze mit Alkohol behandelt, wobei sich 4,8 g des Reaktionsproduktes fast rein ausscheiden. Da das Tetramethyldiamidotetraphenyläthylen in Lösung an der Luft sich stark autoxydiert — die gelben Lösungen färben sich infolgedessen bald dunkel —, so wird es zum Reinigen im Kohlensäurestrom aus Essigester umkrystallisiert, und so in gutausgebildeten gelbgrünen Krystallen erhalten. Schmelzpt. 211—212°. In Tetrachlorkohlenstoff addiert es momentan Brom unter Ausscheidung eines voluminösen Niederschlages. Als Base ist der Körper in verdünnten Säuren unverändert löslich.

I. 0,1783 g gaben 0,5613 CO₂ und 0,1190 H₂O.

0,1423 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 19° u. 750 mm Druck.

II. 0,1518 g „ 8,8 ccm „ „ 19° „ 750 mm „

	Ber. für C ₃₀ H ₂₄ N ₂	Gef.	
		I	II
C	86,12	85,86	—
H	7,17	7,42	—
N	6,69	6,52	6,58

IV. Acetophenon und Derivate.

Acetophenon.

Messung: 1:1 Keton = 1,2000 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2 ¹⁾
1	4,5	2,2	0,00023
2	0,7	2,6	0,00014
3	0,5	2,8	0,00009
6	0,9	3,3	0,00006
9	0,6	3,6	0,00004

Messung: 1:10 Keton = 0,3000 g Keten 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_1 ¹⁾
1	1,9	3,8	0,017
2	0,8	4,2	0,009
3	0,55	4,5	0,007
6	0,9	4,9	0,005
9	0,6	5,2	0,003

Reaktionsprodukt. Da Acetophenon nur in der ersten Stunde reagiert, so ist es wahrscheinlich, daß Keten durch eine Nebenreaktion verbraucht wird. Die Vermutung bestätigte sich auch durch folgenden Versuch: 7,5 g Keten wurden mit 5 g Acetophenon im Bombenrohr 18 Stunden auf 120° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Kohlensäureatmosphäre mit Petroläther ausgezogen, um das nicht in Reaktion getretene Keten zu entfernen. Nach dem Behandeln der Petrolätherlösung mit Äther und Wasser²⁾, Ausschütteln mit Soda und darauffolgendes Ansäuern der Sodalösung mit Salzsäure fällt keine Diphenyllessigsäure aus. Es ist also alles Keten in Reaktion getreten.

Der in Petroläther unlösliche ölige Rückstand erstarrt teilweise beim Zufügen von Äther. Die Krystalle werden abfiltriert und aus Essigester umkrystallisiert. Sie besitzen den Schmelzp. 188° . Ausbeute 2,8 g. Es

¹⁾ Die Konstanten wurden hier angeführt, um das starke Fallen derselben zu zeigen.

²⁾ Man fügt Äther und darauf Wasser zu, weil sich sonst Diphenyllessigsäureanhydrid bildet, das gegen Sodalösung ziemlich beständig ist.

ist ein drittes Polymeres des Diphenylketens, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.¹⁾

0,1435 g gaben 0,4549 CO₂ und 0,0685 H₂O.

	Ber. für (C ₁₄ H ₁₀ O) _x	Gef.
C	86,69	86,42
H	5,15	5,34

Die ölige Mutterlauge wurde in Äther aufgenommen, mit Soda ausgeschüttelt und die Sodalösung mit Salzsäure neutralisiert, wobei nur 0,2 g Diphenylelessigsäure ausfielen. Das neutrale Öl wurde durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali (10 prozentig) am Wasserbade verseift. Durch Zusatz von Salzsäure fielen 0,5 g Diphenylelessigsäure aus. Die ölige esterartige Verbindung, durch deren Verseifung Diphenylelessigsäure entstanden ist, ist auch hier eventuell wie beim Acetaldehyd ein Anlagerungsprodukt der Enolform des Acetophenons an Diphenylketen.

*p-Methoxyacetophenon.*²⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,5000 g Keten = 2,5848.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	9,8	4,9
2	2,2	6,0
3	1,3	6,7

p-Dimethylamidoacetophenon.

Das in der Literatur beschriebene Dimethylamidoacetophenon³⁾ vom Schmelzp. 58°, das aus Amidoacetophenon⁴⁾ mittelst Jodmethyl erhalten wird, ist ein Monomethylderivat. Es reagiert nämlich mit Diphenylketen

¹⁾ Das polymere Keten kann auch aus dem Polymeren vom Schmelzp. 176° erhalten werden.

²⁾ Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1202 (1890) (Schmelzpunkt 38,5° aus Petroläther).

³⁾ Klingel, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2694 (1885).

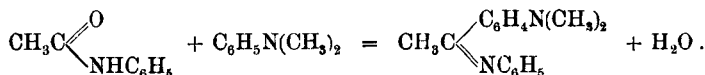
⁴⁾ Aus Anilin, Essigsäureanhydrid und ZnCl₂. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2641 (1900).

ohne Kohlensäureentwicklung, ferner bildet es mit Phenylisocyanat einen Harnstoff, der roh von 102° bis 106° schmilzt. Seine Zusammensetzung als Monomethylverbindung wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,1624 g gaben 0,4296 CO₂ und 0,1120 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO	C ₁₀ H ₁₃ NO	Gef.
C	72,46	73,62	72,16
H	7,38	7,99	7,69

Beim Methylieren des Amidoacetophenons mit Dimethylsulfat nach Ullmann¹⁾ erhält man ebenfalls die Monomethylverbindung. Um das Dimethylamidoacetophenon darzustellen, wurde einmal versucht, Acetanilid und Dimethylanilin mittelst Phosphoroxychlorid zu kondensieren, also es auf analoge Weise²⁾ zu erhalten wie das p-Dimethylamidobenzophenon aus Benzanilid:



Man erhält aber nur schmierige Massen.

Schließlich gelang es, den gesuchten Körper in geringer Ausbeute zu erhalten durch vierstündiges Kochen von 50 g Dimethylanilin mit 70 g Essigsäureanhydrid und 81 g Chlorzink; also auf eine ähnliche Methode, wie das p-Amidoacetophenon von Klingel³⁾ dargestellt worden ist. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasserdampfdestillation von Dimethylanilin und Essigsäure befreit, dann der Kolbenrückstand in Äther aufgenommen, wobei sehr viel harzige Produkte ungelöst bleiben. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Vertreiben des Äthers mit Ätznatron wurde das Dimethylamidoacetophenon durch Vakuumdestillation aus dem Rückstand isoliert. Siedep. 108—110° bei 12 mm. Das Destillat erstarrt sofort zu weißen Krystallen, die aus wenig niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 105,5°, Ausbeute 2—3 g.

¹⁾ Diese Annalen 327, 104 (1903).

²⁾ D. R.-P. Nr. 56971.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2688 (1885).

0,0684 g gaben 5,2 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gef.
N	8,58	8,57

Messung: 1:1 Keton = 0,6730 g Keten = 1,0680 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 82,6 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	9,4	11,4
2	2,3	14,2
3	0,9	15,3

*Trichloracetophenon*¹⁾, $C_6H_5COCCl_3$.

Messung: 1:1 Keton = 1,1700 g Keten = 1,3545 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 104,7 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	6,4	6,1	0,00065
2	5,0	10,9	0,00061
3	4,0	14,7	0,00058

Desoxybenzoin, $C_6H_5COCH_2C_6H_5$.

Messung: 1:1 Keton = 3,9200 g Keten = 5,1696 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 400 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,4	0,6
2	1,2	0,9
3	0,2	0,9

1,1-Dichlordesoxybenzoin, $C_6H_5COCCl_2C_6H_5$.

Messung: 1:1 Keton = 2,6490 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für $Ba(OH)_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	3,2	1,6	0,00016
2	2,3	2,8	0,00015
3	2,1	3,9	0,00014

¹⁾ Aus Trichloracetylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt. Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1971 (1878) (Siedep. 125° bei 14 mm).

Benzoinmethyläther, $C_6H_5COCHOCH_3C_6H_5$.

Das Ausgangsprodukt wurde nach E. Fischer¹⁾ dargestellt mit der Abänderung, daß der rohe Äther, der nicht immer krystallisiert, durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Siedep. 188—189°, bei 15 mm Druck. Schmelzp. 49° aus Petroläther.

Messung: 1:1 Keton = 4,5200 g Keten = 5,1696 g.
Ber. für $Ba(OH)_2$ = 400 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	3,0	0,7	0,00008
2	2,6	1,4	0,00007
3	2,3	1,9	0,00007

Benzoylessigsäureäthylester.

Messung: 1:1 Ester = 1,9200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für $Ba(OH)_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,6	1,8
2	0,8	2,2
3	0,6	2,5

Benzoylacetone.

Messung: 1:1 Keton = 1,6200 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für $Ba(OH)_2$ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,7	0,8
2	0,8	1,2
3	0,4	1,4

V. Säurederivate.

Die Körper dieser Gruppe geben zum großen Teil schlecht übereinstimmende Konstanten, obwohl man bei den einfach gebauten Körpern nicht erwarten kann, daß sie zu Nebenreaktionen Anlaß geben und daß das Keten so verbraucht wird. Es wurde auch in einigen Fällen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2413 (1893).

nachgewiesen, daß am Schluß der Reaktion das Keten-Chinolin zum großen Teil noch unverändert vorhanden ist. Vielleicht verursachen Beobachtungsfehler, die ja bei den geringen Größen viel schwerer ins Gewicht fallen, die schlechte Übereinstimmung der Konstanten.

Benzoessäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 2,7912 g Keten = 5,3048 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 410,5$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K_2
1	0,8	0,2	0,000019
2	0,6	0,3	0,000017
3	0,4	0,4	0,000015

Benzoessäuredimethylamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$.

Dasselbe ist schon von Hallmann¹⁾ durch Vermischen von Benzoylchlorid mit Dimethylamin in Benzollösung dargestellt. Einfacher erhält man es nach der Schotten-Baumannschen Reaktion. Schmelzp. 43° aus Schwefelkohlenstoff-Petroläthergemisch.

Messung: 1:1 Amid = 0,7450 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,5	2,5
2	2,0	4,5
3	1,5	6,0

Benzoessäurediphenylamid.

Messung: 1:1 Amid = 1,3650 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,52	2,5
2	0,93	3,5
3	0,35	3,8

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 846 (1876).

Benzoylchlorid.

Da 1 Mol. Benzoylchlorid sich an 1 Mol. Chinolin anlagert, so wurden 3 Mol. Benzoylchlorid mit 1 Mol. Keten-Chinolin zur Reaktion gebracht.¹⁾

Messung: 1:1 Chlorid = 1,5986 g Keten = 1,9600 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 151,6 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,5	0,2

Da das Benzoylchlorid mit dem Keten in anderer Weise hätte in Reaktion treten können²⁾, wodurch sich die geringe Kohlensäuremenge erklären würde, so wurde 1 Mol. reines Diphenylketen mit 1 Mol. Benzoylchlorid 2 Tage lang auf 100° erhitzt, und danach die Masse in feuchten Äther gegossen und so das unveränderte Keten in Diphenylelessigsäure übergeführt. Nach dem Entfernen der Säure durch Ausschütteln mit Sodalösung und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das Benzoylchlorid durch Destillation unverändert wiedergewonnen, ist also nicht in Reaktion getreten. Aus dem Destillationsrückstand wird durch Behandeln mit Äther dimolekulares Diphenylketen, das Tetraphenyldiketocyclobutan, in geringer Menge erhalten. Das Keten ist also durch das Säurechlorid z. T. polymerisiert worden.

Benzoylcyanid.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von Wislicenus und Schäfer³⁾ dargestellt. Beim Arbeiten nach diesen Angaben wurde neben dem monomolekularen Benzoylcyanid das Polymere (Schmelzp. 195°) in beträchtlicher Menge erhalten. Um das monomolekulare Benzoylcyanid in guter Ausbeute zu erzielen,

¹⁾ Über Verbindungen von Säurechloriden mit Pyridin vgl. Journ. chem. Soc. 39, 174 (1881).

²⁾ Oxalylchlorid z. B. lagert sich nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. Schöller an die Doppelbindung des Diphenylketens an.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4169 (1908).

wurde die ätherische Lösung des Phenylcyanchlornitromethans (III) in einen am Wasserbade erhitzten Claisen-Kolben durch einen Tropftrichter allmählich zutropfen gelassen und so die NOCl-Abspaltung langsam vorgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Es ging fast die ganze Menge bei 99° und 19 mm Druck über.

Messung: 1:1 Cyanid = 1,6074 g Keten = 3,1710 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 245,4 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	5,6	2,2	0,00022
2	5,1	4,3	0,00022
3	4,9	6,3	0,00022

Messung: 1:10 Cyanid = 0,3258 g Keten = 6,5 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 49,7 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,0	4,0
2	1,3	6,6
3	1,05	8,1

Reaktionsprodukt: *Triphenylacrylsäurenitril*,



3 g Benzoylcyanid wurden mit 6,5 g Keten-Chinolin 5 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert beim Erkalten. Es wird mit Äther ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Triphenylacrylsäurenitril hat den Schmelzp. 162—163° und ist nach Mischprobe identisch mit dem Nitril, das aus Benzophenonchlorid und Benzylcyanid nach den Angaben von Heyl und Meyer¹⁾ dargestellt wurde.

Anissäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 1,6600 g Keten = 2,5848 g.
Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2785 (1895).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
	I	II	I	II
1	2,2	2,4	1,1	1,2
2	0,9	0,8	1,5	1,6
3	0,8		1,8	

Anissäuredimethylamid.

Dieses Amid kann nach der Schotten-Baumannschen Reaktion dargestellt werden. Eine wäßrige Lösung von salzsaurem Dimethylamin wird mit einem Molekül Anissäurechlorid und dann unter Abkühlung und Umschütteln mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt; die Lösung wird öfter ausgeäthert, der Äther mit Natronkalk getrocknet, abgedampft, und das Anissäuredimethylamid im Vakuum destilliert. Siedepunkt 170—171,5° bei 10 mm. Das Destillat erstarrt zu farblosen Krystallen, die aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert werden. Schmelzp. 42°.

0,2973 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N	Gef.
N	7,82	7,91

Messung: 1:1 Amid = 1,3858 g Keten = 2,0020 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 154,9 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
1	3,8		2,5	
2	2,7		4,2	
3	2,5		5,8	

Anissäurechlorid.

Zur Messung wurden auf 1 Mol. Keten-Chinolin 3 Mol. des Säurechlorids angewandt.¹⁾

Messung: 1:1 Chlorid = 0,2550 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm		Umgesetzte Menge in Proz.	
1	0,4		0,2	

¹⁾ Vgl. Benzoylchlorid.

Dimethylamidbenzoesäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 0,6746 g Keten = 0,9742 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 75,4$ cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,0	4,0
2	0,6	4,8
3	0,4	5,3

Dimethylamidbenzoesäuredimethylamid.

Dasselbe wurde durch Vermischen einer Benzollösung des reinen Dimethylamidbenzoylchlorids¹⁾ mit einer Lösung von 2 Mol. Dimethylamin und Stehenlassen dieses Gemisches dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des salzsauren Dimethylamins und Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehreremal aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert. Das Amid stellt schwach gelbgefärbte Schuppen vom Schmelzp. 94—95° dar.

0,0998 g gaben 12,3 cem Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$

Gef.

N	14,58	14,41
---	-------	-------

Messung: 1:1 Amid = 0,9000 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	12,2	12,2
2	1,9	14,1
3	0,6	14,7

*Dimethylamidbenzoylchlorid.¹⁾*Messung: 1:1²⁾ Chlorid = 0,9175 g Keten = 1,2924 g.Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 100$ cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,6	1,6
2	0,5	2,1
3	0,4	2,5

¹⁾ Das Dimethylamidbenzoylchlorid wurde von Hrn. Dipl.-Ing. Schöllner aus Dimethylamidbenzoesäure und Oxalylchlorid dargestellt. Schmelzp. 141°. Es wird später genauer beschrieben.

²⁾ 3 Mol. Chlorid + 1 Mol. Keten-Chinolin, vgl. Benzoylchlorid.

Zimtsäuremethylester.

Messung: 1:1 Ester = 1,620 g Keten = 2,5848.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 200 \text{ ccm.}$

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ ccm}$	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,7	1,3
2	1,5	2,1
3	1,2	2,7

Es sei hier noch besonders erwähnt, daß sich am Schluß der Reaktion durch Zusatz von Äther ein großer Teil des Diphenylketen-Chinolins unverändert wieder ausfallen läßt, daß also keine Anlagerung in 1:4-Stellung eingetreten ist.

Zimtsäuredimethylamid.

Auf salzsaures Dimethylamin (1 Mol. = 1,6 g) wird eine verdünnte Lösung von Zimtsäurechlorid (1 Mol. = 3,2 g) in absolutem Äther (50 ccm) gegossen, und unter Kühlung konz. Kali im Überschuß zutropfen gelassen. Beim Stehen krystallisiert ein Teil des Amids schon aus, ein anderer Teil wird durch Abdestillieren des Äthers gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in langen Nadeln vom Schmelzp. 105° .

0,1410 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$

Gef.

N 8,0 8,18

Messung: 1:1 Amid = 1,750 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 200 \text{ ccm}$

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ ccm}$	Umgesetzte Menge in Proz.
1	22,7	11,4
2	3,6	12,7
3	1,9	13,6

Zimtsäurediphenylamid.

Messung: 1:1 Amid = 0,7475 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 50 \text{ ccm.}$

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes $\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ ccm}$	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,4	4,8
2	0,9	6,7
3	0,8	8,4

Zimtsäurechlorid.

Messung: 1:1¹⁾ Chlorid = 0,8325 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	3,9	4,0
2	2,5	6,4
3	1,9	8,4

Zimtsäurecyanid.²⁾

Messung: 1:1 Cyanid = 0,3225 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	26,8	52,6
2	1,4	55,4
3	0,8	57,0

VI. Dibenzalaceton und Derivate.

Die Reaktionsprodukte aus den Ketonen dieser Klasse sind die offenen Fulvene, die schon früher größtenteils beschrieben wurden.³⁾ Die δ -Lactone, die durch Anlagerung von Keten in 1:4-Stellung als Nebenprodukte entstehen sollten, wurden hier nicht isoliert.

Dibenzalaceton.⁴⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,5850 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	34,5	69,0
2	0,7	70,4
3	0,3	71,0

¹⁾ 3 Mol. auf 1 Mol.; vgl. Benzoylchlorid. Versetzt man nach der Reaktion mit Äther, so erhält man kein Keten-Chinolin mehr zurück, sondern nur harzige Massen.

²⁾ Das Reaktionsprodukt ist Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4257 (1909) beschrieben.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1493 (1908).

⁴⁾ Nach der ersten Stunde scheidet sich das Reaktionsprodukt aus.

p-Dichlordibenzalaceton.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,7575 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	31,8	63,6
2	0,8	65,2
3	0,0	65,2

Dianisalaceton.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,7350 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

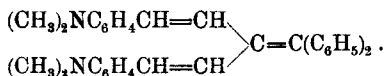
Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	18,0	56,0
2	0,2	56,4
3	0,2	56,7

Tetramethyldiamidodibenzalaceton.²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,8000 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	17,7	35,4
2	1,6	38,6
3	0,3	39,2

Reaktionsprodukt: *γ*-Diphenylmethylen-*α,ε*-tetramethyldiamidodiphenylpentadien,



1 g Diphenylketen-Chinolin wird mit 1,2 g Tetramethyldiamidodibenzalaceton 2 Stunden auf 120° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol aufgenommen, und das ausgeschiedene gelbe Pulver abfiltriert. Da der Körper

¹⁾ Nach der ersten Stunde scheidet sich das Reaktionsprodukt aus.

²⁾ Sachs und Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3569 (1902). Das Produkt kann auch direkt durch Kondensation von 2 Mol. Dimethylamidobenzaldehyd mit 1 Mol. Aceton dargestellt werden.

in Lösung empfindlich gegen Sauerstoff ist — die gelben Lösungen färben sich bald dunkelbraun —, so wird er in Kohlensäureatmosphäre aus Essigester umkrystallisiert; gelbbraune Krystalle vom Schmelzp. 169—170°.

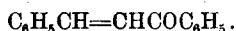
- I. 0,1957 g gaben 0,6217 CO₂ und 0,1301 H₂O.
 0,1312 g „ 6,98 ccm Stickgas bei 18° u. 757 mm Druck.
 II. 0,2136 g „ 0,6680 CO₂ und 0,1424 H₂O.
 0,1401 g „ 7,53 ccm Stickgas bei 18° u. 757 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₈ N ₂	Gef.	
		I	II
C	86,80	86,64	86,69
H	7,23	7,39	7,41
N	5,97	6,11	6,16

VII. Benzalacetphenon und Derivate.

Die Reaktionsprodukte aus Benzalacetphenon und Diphenylketen wurden schon früher beschrieben.¹⁾ Diese sowohl, wie die Reaktionsprodukte aus Methoxybenzalacetphenon und Dimethylamidobenzalacetphenon sind mittlerweile von Hrn. C. Endle genauer untersucht, und dabei ist der Nachweis geführt worden, daß außer Butadienderivaten auch δ -Lactone entstehen. Über diese Untersuchungen wird später berichtet.

Benzalacetphenon,

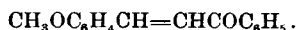


Messung: 1:1 Keton = 0,5200 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	15,7	31,4
2	2,2	35,8
3	0,5	36,8

Methoxybenzalacetphenon,



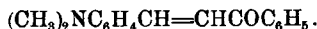
Messung: 1:1 Keton = 0,5950 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4259 (1909).

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	14,2	28,4
2	1,0	30,4
3	0,6	31,6

*Dimethylamidobenzalacetophenon*¹⁾,



Messung: 1:1 Keton = 0,6275 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	10,6	21,2
2	0,6	22,4
3	—	22,4

*Benzalmethoxyacetophenon*²⁾,



Dasselbe wird durch Kondensieren von Benzaldehyd und Methoxyacetophenon in methylalkoholischer Lösung mit zwei Tropfen Kali (50 prozentig) erhalten. Schmelzpunkt 105—106° aus Essigester.²⁾ Ausbeute 10 g aus 7,5 g Methoxyacetophenon.

Messung: 1:1 Keton = 0,5950 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	16,3	32,6
2	1,8	36,2
3	0,7	37,6

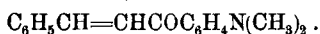
Messung: 1:1 Keton = 0,5950 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	16,1	32,2
2	2,3	36,8
3	0,7	38,2

¹⁾ Sachs und Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3576 (1902).

²⁾ Der Körper ist schon von Gattermann aus Zimtsäurechlorid, Anisol und Aluminiumchlorid erhalten. Schmelzp. 107°. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3536 (1892).

Benzaldimethylamidoacetophenon,

Ausgangsmaterial: Zu einer Lösung von 0,9 g Dimethylamidoacetophenon und 1,5 g Benzaldehyd in 10 ccm Methylalkohol werden drei Tropfen Kali (50 prozentig) zugefügt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein Öl ab, das mit Wasser vollständig ausgefällt wird und nach Zusatz von etwas Äther krystallisiert. Gelbe Nadeln aus Essigester. Schmelzp. 166°. Ausbeute 1 g.

0,0880 g gaben 0,2622 CO₂ und 0,0552 H₂O.

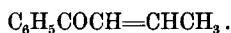
0,0736 g „ 3,53 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₇ ON	Gef.
C	81,27	81,26
H	6,77	6,98
N	5,58	5,40

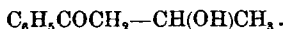
Messung: 1:1 Keton = 0,3243 g Keten = 0,3339 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 25,8 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	13,6	52,3
2	0,0	0,0
3	0,1	55,0

VIII. Sonstige ungesättigte Ketone.*Äthylidenacetophenon,*

Zu einer Lösung von 20 g Acetophenon und 9,5 g frisch destillierten Acetaldehyd in 100 ccm Methylalkohol werden unter guter Kühlung zwei Tropfen 50 prozentiges Kali zugesetzt und nach eintägigem Stehen das Reaktionsprodukt, das primäre Anlagerungsprodukt von Acetaldehyd an Acetophenon, als rotes Öl ausgefällt, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert wurde. Der *Benzoylisopropylalkohol* ist ein farbloses Öl, das beim Stehen an der Luft gelb wird (Siedep. 150 bis 152° bei 12 mm Druck). Ausbeute 13,8 g.



- I. 0,2196 g gaben 0,5880 CO₂ und 0,1566 H₂O.
 II. 0,2626 g „ 0,7047 CO₂ „ 0,1802 H₂O.

	Ber für C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Gef. I	II
C	73,17	73,03	73,18
H	7,32	7,47	7,62

Der 2-Benzoylisopropylalkohol geht bei der Destillation im Vakuum nach Zusatz von etwas Chlorzink als Katalysator unter Wasserabspaltung in das gesuchte Keton über.¹⁾ Dieses ist ein schwach gelbgefärbtes Öl von stechendem Geruch (Siedep. 114—115° bei 11 mm Druck).

0,2732 g gaben 0,8240 CO₂ und 0,1730 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O	Gef.
C	82,18	82,26
H	6,85	7,08

Messung: 1:1 Keton = 1,4600 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	24,9	12,4
2	9,2	17,0
3	3,8	18,9

*Trichloräthylidenacetophenon*²⁾, C₆H₅COCH=CHCCl₃.

Messung³⁾: 1:1 Keton = 0,6234 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	4,6	9,2
2	2,2	13,6
3	1,9	17,4

¹⁾ Ähnliches Verfahren zur Darstellung von α-ungesättigten Ketonen aus den entsprechenden Alkoholen D. R.-P. Nr. 222551.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 911 (1893). Schmelzp. 100°. — Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester wurde ein Schmelzpunkt von 105° gefunden.

³⁾ Während der Reaktion sublimierte das Keton in weißen Nadeln.

*Methoxybenzoylphenylacetylen.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,4680 g Keten = 0,5126 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 39,6 ccm

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	8,3	21,0
2	2,4	27,1
3	1,1	30,1

*Zimtaldehyd.*²⁾

Messung: 1:1 Aldehyd = 0,7612 g Keten = 1,4890 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 115,2 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	44,2	38,3
2	8,8	45,9
3	5,5	50,7

Benzalaceton.

Messung: 1:1 Keton = 0,730 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	16,3	16,3
2	2,0	18,3
3	1,0	19,3

*Dimethylamidobenzalaceton.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,4725 g Keten = 0,6462 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 ccm.

¹⁾ Zuerst wurde versucht, nach der Vorschrift von Gattermann (Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3538 [1892]), das von Nef (diese Annalen 308, 276 [1898]) beschriebene Benzoylphenylacetylen aus Phenylpropionalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid darzustellen. Wegen seiner Unbeständigkeit, sowie seiner leichten Umlagerung konnte das Produkt auf diesem Wege nicht rein dargestellt werden. Es mußte deswegen das beständige Methoxybenzoylphenylacetylen für die Messung gewählt werden. Das nach Gattermanns (a. a. O.) Angaben dargestellte Produkt zeigt auch nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 90—91° (anstatt 100°).

²⁾ Das Reaktionsprodukt, das Triphenylbutadien, ist Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4258 (1909) beschrieben.

³⁾ Sachs und Lewin (Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3576 [1902]) geben, wohl infolge eines Versehens, den Schmelzp. 234—235° an. Wir fanden einen Schmelzpunkt von 134°.

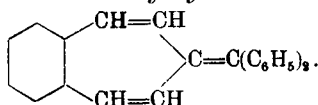
Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	7,7	15,4
2	0,4	16,1
3	0,3	16,7

*Benzocycloheptadienon.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,3900 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	44,1	88,2
2	0,6	89,4

Reaktionsprodukt: *Benzhydryliden-benzocycloheptadien*,



1 g Keton wurde mit 1 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 130° erhitzt und die Schmelze in Äther aufgenommen. Nach dem Ausschütteln mit Salzsäure und Soda und dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine halb feste Masse zurück, die, da der Kohlenwasserstoff autoxydabel ist und an der Luft verharzt, im Kohlensäurestrom aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 92° .

0,667 g gaben 2,3166 CO_2 und 0,3216 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$	Gef.
C	94,91	94,74
H	5,09	5,38

*Dimethylbenzocycloheptadienon.*²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,4600 g Keten = 0,6462 g.
Ber. für Ba(OH)_2 = 50 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	22,2	44,4
2	5,5	57,4
3	4,4	66,2

¹⁾ J. Thiele und E. Weitz, diese Annalen 377, 7 (1910).

²⁾ J. Thiele und E. Weitz, diese Annalen 377, 8 (1910).

Reaktionsprodukt: *Benzhydryliden-dimethylbenzocycloheptadien*.

1 g Keton wurde mit 1,5 g Keten-Chinolin 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die Schmelze wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure und Soda geschüttelt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand schmolz aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert bei 128,5—129° und stellte fast farblose Krystalle dar.

0,1408 g gaben 0,4811 CO₂ und 0,0824 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₂	Gef.
C	93,35	93,22
H	6,63	6,54

Diphenylbenzocycloheptadienon.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,5400 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	7,1	7,1
2	4,3	11,4
3	3,4	14,8

Reaktionsprodukt: *Benzhydryliden-diphenylbenzocycloheptadien*.

1,5 g Keton wurden mit 2 g Keten-Chinolin 2 Stunden auf 160° im Kohlensäurestrom erhitzt. Aus der in Äther aufgenommenen Schmelze scheiden sich nach dem Schütteln der Ätherlösung mit Soda und Salzsäure Krystalle aus. Diese sind nicht einheitlich. Zum Teil bestehen sie aus Tafeln, die in Aceton leicht löslich sind und das Ausgangsprodukt darstellen, Schmelzp. 120—121, zum Teil aus weißen Würfeln, die in Aceton schwer löslich sind und das Reaktionsprodukt bilden. Letztere besitzen, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmelzp. 181—182°.

0,1250 g gaben 0,4318 CO₂ und 0,0654 H₂O.

	Ber. für C ₃₆ H ₂₆	Gef.
C	94,32	94,21
H	5,68	5,85

¹⁾ J. Thiele und E. Weitz, diese Annalen **377**, 8 (1910).

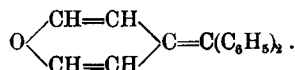
IX. Pyron und Derivate.

Pyron.¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,1352 g Keten = 3,0570 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 236,4 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	70,8	29,9
2	18,7	37,8
3	12,5	43,2

Reaktionsprodukt: γ -Benzhydrylidenpentamethylenoxyd,

2,5 g Pyron wurden mit 6,5 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Die Schmelze wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Soda und Wasser geschüttelt, das Lösungsmittel verdampft, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. 118—119° bei 15 mm Druck, gelbes Öl, das durch Abkühlen mit Eis zu gelben Krystallen erstarrt. Schmelzp. 86° aus Alkohol. Ausbeute 1,8 g reines Produkt.

0,1800 g gaben 0,5800 CO₂ und 0,0954 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O	Gef.
C	87,75	87,86
H	5,68	5,92

Die Verbindung hatte besonderes Interesse, weil sie zur Aufklärung der Konstitution von Pyronsalzen dienen konnte.²⁾ Nach Collie und Tickle³⁾ ist der Sauerstoff im Kern basischer Natur, nach Willstätter⁴⁾,

¹⁾ Schmelzp. 23°, Siedep. 105° bei 23 mm. Dargestellt nach Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3733 (1904).

²⁾ Die Frage wurde gerade bearbeitet, als Baeyers Veröffentlichung erschien. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

³⁾ Proc. chem. Soc. **75**, 710 (1899).

⁴⁾ Willstätter u. Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3733 (1904); **38**, 1461 (1905).

Gomberg und Cone¹⁾ dagegen der Carbonylsauerstoff. Das γ -Benzhydrylidenpentamethylenoxyd sollte einen Entscheid zwischen beiden Formeln geben. Wenn es sich wie das Dimethylpyron verhalten würde, so würde die Colliesche Formel richtig sein.

Tatsächlich ist es aber zum Unterschied von den Pyronsalzen in verdünnter Salzsäure unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter; es hat also nur schwach basische Eigenschaften wie z. B. Äther. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Verbindung scheidet sich ein gelbes Öl ab, eventuell das salzsaure Salz, das an der Luft, sowie im Vakuum leicht in Salzsäure und das Ausgangsprodukt zerfällt. Eine Analyse konnte deswegen nicht ausgeführt werden.

Mittlerweile ist von Baeyer die Frage nach der Konstitution der Pyronsalze gelöst worden.²⁾

Dimethylpyron.

Messung³⁾: 1:1 Keton = 0,6200 g Keten = 1,2924 g

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	5,3	5,3
2	0,9	6,2
3	0,4	6,6

Xanthon.

Messung: 1:1 Keton = 0,9800 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	4,1	4,1	0,00042
2	3,5	7,6	0,00041
3	3,1	10,7	0,00040

¹⁾ Diese Annalen **376**, 217 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

³⁾ Während der Messung sublimiert der Körper in weißen Nadeln.

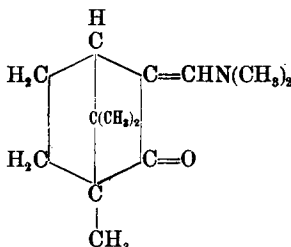
X. Campher und Derivate.

*Campher.*¹⁾.

Messung: 1:1 Keton = 1,5600 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,1	0,5

Dimethylamidomethylencampher,

Um den Dimethylamidomethylencampher²⁾ darzustellen, wurden 9 g Oxymethylencampher in 15 ccm Methylalkohol gelöst und unter guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Dimethylamin in Alkohol zugefügt, das Lösungsmittel nach 12 Stunden vertrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedep. 159 bis 162° bei 12 mm Druck. Das übergelassene Öl erstarrt und wird aus Petroläther umkrystallisiert. Weiße Schuppen vom Schmelzp. 63—64°. Ausbeute 8 g reines Produkt.

0,1224 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₂₁ ON	Gef.
N	6,76	6,76

Messung: 1:1 Keton = 2,0700 g Keten = 2,5848 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 200 ccm.

¹⁾ Reagiert nur in der ersten Stunde, da der Campher an den kalten Teil des Reagensrohres hinaufsublimiert. Der Rückstand besteht aus unverändertem Keten-Chinolin.

²⁾ Der Phenylmethylamidomethylencampher wurde von Claisen, Bishop und Sinclair (diese Annalen 281, 306 [1894]) aus Oxymethylencampher und Monomethylanilin in essigsaurer Lösung dargestellt. Dimethylamin und Oxymethylencampher reagieren in essigsaurer Lösung nicht miteinander.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	18,0	9,0
2	2,1	10,0
3	0,8	10,4

*Methoxymethylencampher.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 1,9400 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,8	0,9
2	0,9	1,3
3	0,8	1,7

*Chlormethylencampher.*²⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,9925 g Keten = 1,2924 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 100 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,9	0,9
2	0,2	1,1
3	0,0	—

Messung: 1:1 Keton = 1,9850 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	2,1	1,0
2	0,2	1,1
3	—	—

*Benzylidencampher.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 2,4000 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 200 ccm.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 ccm	Umgesetzte Menge in Proz.
1	0,5	0,2

¹⁾ Diese Annalen 281, 306 (1894). Das Produkt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep. 127° bei 10 mm. Schmelzpunkt 39° aus Petroläther.

²⁾ Diese Annalen 281, 306 (1894). Siedep. 106° bei 10 mm.

³⁾ Schmelzp. 78° (inaktive Form), aus Methylalkohol. A. Haller, Compt. rend. 113, 25 (1891).

XI. Sonstige Carbonylverbindungen.

*Fluorenon.*¹⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,9000 g Keten = 1,2924 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 100 cem.

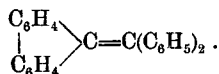
Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₂
1	11,7	11,7	0,00132
2	9,2	20,9	0,00132
3	6,6	27,5	0,00127
6	12,3	39,8	0,00111
9	6,3	46,1	0,00086

Die Reaktionsmasse wird nach 6 Stunden zähflüssig und ist mit Krystallen durchsetzt.

Messung: 1:10 Keton = 0,4500 g Keten = 6,5 g.

Ber. für Ba(OH)₂ = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH) ₂ cem	Umgesetzte Menge in Proz.	K ₁
1	10,5	21,0	0,103
2	9,2	39,4	0,109
3	5,9	51,2	0,104
6	9,3	69,8	0,090
9	5,9	81,6	0,082

Reaktionsprodukt: *Diphenyl-diphenylenäthylen*,

1 g Fluorenon wurde mit 5 g Keten-Chinolin 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Äther gelöst und mit Soda, Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erstarrt der Rückstand teilweise zu weißen Nadeln, die nach dem Waschen mit Äther aus Benzol umkrystallisiert werden. Schmelzpt. 228° unter Gelbfärbung.²⁾ Ausbeute 1 g.

¹⁾ Schmelzpt. 84° aus Methylalkohol.²⁾ Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 73 (1896), Schmelzpunkt 229,5°.

Dibenzylketon.

Messung: 1:1 Keton = 2,1000 g Keten = 2,5848 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 200 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,3	0,6
2	0,5	0,9
3	0,4	1,1

*Anthrachinon.*¹⁾

Messung²⁾: 1:1 Keton = 3,1828 g Keten = 3,9560 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 306,0 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,6	0,5
2	0,8	0,7

*1-Dimethylamidoanthrachinon.*³⁾

Messung: 1:1 Keton = 0,6275 g Keten = 0,6462 g.
 Ber. für Ba(OH)_2 = 50 cem.

Zeit in Stdn.	Verbrauchtes Ba(OH)_2 cem	Umgesetzte Menge in Proz.
1	1,0	2,0
2	0,4	2,8

Es war in Aussicht genommen, eine größere Zahl von Anthrachinonderivaten zu untersuchen, die mit Methoxyl- und Dimethylamidogruppen substituiert sind, und es sollte geprüft werden, wie die Reaktionsfähigkeit der Carbonyle je nach Art und Stellung der Auxochrome sich änderte, und ob sich dadurch Zusammenhänge zwischen der ungesättigten Natur des Carbonyls und der Farbe der betreffenden Anthrachinonderivate ergäben. Die Farbe eines Anthrachinonderivates hängt ja sehr

¹⁾ Das Reaktionsprodukt ist schon Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1362 (1908) beschrieben. Über den Vergleich mit Chinon siehe diese Annalen 280, 257 (1894).

²⁾ Das Anthrachinon (Schmelzp. 277°) schmilzt nicht völlig; die Messung ist deshalb nicht genau.

³⁾ Schmelzp. 180° aus Toluol.

von Art und Stellung der Auxochromen ab. Die Untersuchungen wurden aber nicht fortgesetzt, denn wie obiges Beispiel zeigt, ist beim Dimethylamidoanthrachinon das Carbonyl auffallend wenig ungesättigt, und die Körper eignen sich auch außerdem wegen ihres hohen Schmelzpunktes wenig zur Messung.

Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz;

von *A. Hantzsch.*

(Eingelaufen am 9. August 1911.)

Vor kurzem hat Herr J. Piccard in diesen Annalen¹⁾ unter dem gleichen Titel das colorimetrische Verdünnungsgesetz oder das sogen. Beersche Gesetz, wonach die Lichtabsorption der Konzentration proportional ist, in Beziehung zum Massenwirkungsgesetz gebracht und geglaubt, aus einer ebenso einfachen wie formell unangreifbaren Rechnung schließen zu dürfen, daß „das Gesetz auch dann gültig sein muß, wenn der gelöste Stoff aus zwei isomeren Modifikationen besteht, welche zueinander im Gleichgewicht stehen“, daß es also nur dann ungültig sein muß, wenn in Lösung Polymeriegleichgewichte verschieden absorbierender Stoffe vorhanden sind. Hiernach könne man (a. a. O. S. 348) „durch eine einfache Prüfung, ob das Beersche Gesetz gültig ist oder nicht bei einer Lösung zweier im Gleichgewicht befindlicher Modifikationen entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt“.

Bei meinen zahlreichen optischen Arbeiten über Chromoisomerie habe auch ich mich schon seit längerer Zeit rein experimentell mit dieser wichtigen Frage be-

¹⁾ Diese Annalen 381, 347 (1911).

schäftigt, bin aber durch die Tatsachen zu einem ganz anderen Resultat gekommen. Denn aus meinen unten angeführten Beobachtungen folgt, daß das Gesetz von Beer auch bei Ausschluß von Polymerie, also bei Vorhandensein von Isomerie, ungültig sein kann. Die obigen Rechnungen beweisen also durch die Unvereinbarkeit ihrer Resultate mit den von mir festgestellten Tatsachen nur, daß das Massenwirkungsgesetz in solchen Fällen nicht, oder wenigstens nicht unter den Piccards Rechnung zugrunde liegenden einfachsten Annahmen gültig sein kann. Die Belege hierfür seien an vier chemisch sehr verschiedenen Isomeriegleichgewichten gegeben.

1. *Die Keto-Enolgleichgewichte von Acetessigesterlösungen.*

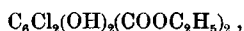
Während für die Dialkylacetessigester (die strukturell unveränderlichen Ketoformen) sowie für den Äthoxykrotonester (die strukturell unveränderlich fixierte Enolform) in allen Medien das colorimetrische Verdünnungsgesetz gültig ist, variiert die Absorption des Acetessigesters, der bekanntlich ein Keto-Enol-Gleichgewicht darstellt, in Hexanlösungen sehr stark mit der Konzentration¹⁾, und zwar selbst bei so großen Verdünnungen (von $v = 500$ bis zu $v = 5000$), daß eine Assoziation (wohl nur der Enolform) nicht mehr angenommen und sicher nicht mehr nachgewiesen werden kann. Da nun die Absorption des Acetessigesters mit zunehmender Verdünnung im Sinne der stärker absorbierenden Enolform verändert, also relativ (bezogen auf die gleiche Zahl von Molekülen) stärker wird und sich bei großer Verdünnung der des monomolekularen Äthoxykrotonesters sehr nähert, so erscheint danach Acetessigester in Hexan als ein Keto-Enol-Gleichgewicht, also ein Gleichgewicht nicht von Polymeren, sondern von Isomeren, das sich mit steigender Verdünnung auf die Seite der stärker absorbierenden Enolform verschiebt. Dies ist auch rein

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3049 (1910); **44**, 1772 (1911).

chemisch bestätigt worden: Nach Kurt H. Meyer¹⁾ läßt sich die Enolform mit Brom titrieren und auch im Gleichgewicht mit der Ketoform neben ihr fast quantitativ bestimmen. Danach sollte der Verbrauch an Brom durch Acetessigester in Hexan mit steigender Verdünnung steigen. Dies ist tatsächlich der Fall. Nur sind die von mir beabsichtigten Versuche, dies nachzuweisen, bereits von Kurt H. Meyer ausgeführt worden, und werden von ihm später veröffentlicht werden. Doch bestätigt das mir von ihm freundlichst zur Verfügung gestellte Resultat, daß innerhalb der natürlich nur für mäßige Konzentrationen genauen Methode mit zunehmender Verdünnung die Konzentration des Enols steigt. Meine analogen optischen Resultate können also auch nur analog gedeutet und nicht auf Assoziationsgleichgewichte zurückgeführt werden, da durch K. H. Meyers Brommethode das gesamte Enol, unabhängig von etwa vorhandenen Assoziationsprodukten, bestimmt wird.

Auch das nun folgende Beispiel zeigt, daß Abweichungen von Beers Gesetz bei unzweifelhaft monomolekular gelösten Stoffen vorkommen können.

2. *p*-Dichlordioxyterephthalsäureester,



besteht bekanntlich, wie ich schon vor Jahren nachgewiesen habe²⁾, ähnlich wie nach F. Herrmann der einfache Dioxyterephthalsäureester, in einer farblosen und einer intensiv gelben Form. Die Lösungen beider Formen in gleichen Medien sind identisch, die in verschiedenen Lösungen aber verschieden. So ist z. B. die Lösung in Methylalkohol praktisch farblos, die in Äthylalkohol gelblich, die in Benzol und Chloroform intensiv gelb. Alle diese Lösungen enthalten nun nach den folgenden Bestimmungen von Dr. R. H. Clark bei allen Temperaturen nur Moleküle vom einfachen Molekulargewicht.

¹⁾ Diese Annalen 380, 212 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1313 (1887).

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
a) Nach der Siedemethode.				
Methylalkohol	15,500 g	0,4494 g	0,080°	310
Benzol . . .	20,285	0,1687	0,065	341
b) Nach der Gefriermethode.				
Benzol . . .	20,955 g	0,1950 g	0,170°	302
		0,3964	0,320	293
Eisessig . . .	25,445	0,1860	0,095	298
		0,3645	0,190	294

Polymerie ist also bei diesem Ester in keinem Lösungsmittel nachweisbar. Der dennoch vorhandene starke Wechsel der Absorption mit der Natur der Medien (s. die vorstehende Tabelle) muß daher auf Isomerie zurückgeführt werden.

Die farblose und die farbige Modifikation sind also Chromoisomere, die durch den Einfluß von Lösungsmitteln in Lösungsgleichgewichte übergehen. Auch diese Lösungen folgen aber, wie Herr D. Roberts festgestellt hat, in sämtlichen Medien nicht dem Gesetz von Beer. Dies zeigt sich erstens an der Inkonzanz der Molekularextinktionen bei wechselnder Konzentration, die mit König-Martens-Spektralphotometer bestimmt wurden.

Mol.-Extinktion von Dichlordioxyterephthalsäureester bei 20° für
 $\lambda = 436$ (blaue Hg-Linie).

In Alkohol	$v = 20$	$v = 50$	$v = 200$
Mol.-Ext.	3,60	4,21	5,34

Noch deutlicher wird dieselbe Inkonzanz im ganzen Spektralgebiete durch die Photographien der verschiedenen konzentrierten Lösungen im Ultraviolett veranschaulicht, und zwar, wie die beifolgende Tafel zeigt, dadurch, daß die Absorptionskurven solcher Lösungen, deren Schichtdicken der Konzentration umgekehrt proportional sind (also von gleich vielen Molekülen in verschiedener Konzentration) nicht gleich sind. Auf der Figur kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß die be-

treffenden Absorptionskurven an der Grenze der beiden Konzentrationen ($\frac{n}{1000}$ und $\frac{n}{10000}$) nicht aufeinanderstoßen, sondern weit außerhalb der Fehlergrenzen von einander

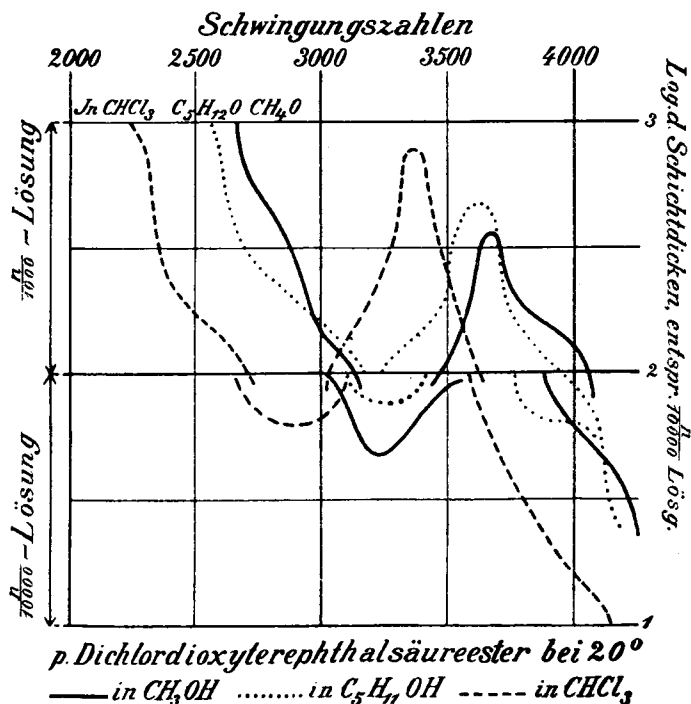


Fig. 6.

abstehen, und zwar in allen drei verwendeten Lösungsmitteln. Hiermit ist also bewiesen: Auch die zwischen farblos und gelb variierenden, aber stets monomolekularen Lösungen des Esters folgen dem Gesetz von Beer nicht. Und in Zusammenhang mit der großen optischen Variabilität der Lösungen durch die Verschiedenheit der Medien und auch der Temperatur (was in die Tafel nicht aufgenommen, aber sicher festgestellt ist) kann dies nur bedeuten:

Die im festen Zustande nachgewiesene farblose und

gelbe Form des Esters bilden in Lösung Gleichgewichte der zwei Chromoisomeren, die sich mit der Natur der Medien und der Temperatur, aber auch mit der Konzentration verschieben, und zwar mit Zunahme der Dielektrizitätskonstante der Medien, der Temperatur und der Verdünnung nach der Seite des stärker absorbierenden gelben Chromoisomeren.

3. *o-Nitro-p-acettoluidid*

besteht bekanntlich nach Gattermann ähnlich dem Dichlordioxyterephthalester in einer farblosen und einer gelben Form, die in Lösungen optisch identisch und monomolekular sind.

o-Nitracettoluidid in CHCl_3 .		K = 39.	Mol.-Gew. = 195.	
CHCl_3 31,9 g	Substanz = 0,3209	$\Delta = 0,200^\circ$	M.G. = 196	
	0,6627	0,397°	205	
	0,9511	0,580°	201	

Und doch gilt, wie Hr. M. Schalamberidze gefunden hat, auch für diese monomolekularen Lösungen das Gesetz von Beer nicht.

Molekularextinktionen in CHCl_3 bei 21° für $\lambda = 436$ (blau).

$$\frac{n}{100} = 311 \qquad \frac{n}{500} = 286 \qquad \frac{n}{2000} = 137.$$

Auch hier kann also die Ungültigkeit von Beers Gesetz nur auf Verschiebungen von Lösungsgleichgewichten der in festem Zustand isolierten Chromoisomeren zurückgeführt werden.

4. *Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze*

bestehen, wie ich nachgewiesen habe, in verschiedenfarbigen Modifikationen, die ich als chromoisomere und valenzisomere Ammoniumsalze erwiesen habe.¹⁾ Auch für diese Salze ist das colorimetrische Verdünnungsgesetz in wäßrigen und alkoholischen Lösungen nicht

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1783 (1901).

gültig, obgleich Polymerie nie nachgewiesen werden konnte und die ebensowenig nachweisbare Assoziation nicht die zum Teil außerordentlich großen optischen Differenzen hervorbringen könnte.

Nach alledem kann man also nicht nach J. Piccard a priori durch Beers Gesetz entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt. Vielmehr ist in jedem Fall vorher zu bestimmen, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt. Ist Polymerie ausgeschlossen, so zeigt die Ungültigkeit von Beers Gesetz Lösungsgleichgewichte von Chromoisomeren an.¹⁾

Daß das Massenwirkungsgesetz für Dissociationsgleichgewichte (z. B. für Alkohollösungen des ziemlich stark sauren Dichlordioxyterephthalsäureesters) nicht zu gelten braucht, soll demnächst am Verhalten wäßriger Dinitromethanlösungen ausgeführt werden, die, als fünftes Beispiel, dem Beerschen Gesetz auch nicht folgen, obgleich sie keine polymeren Formen enthalten. Dagegen läßt sich eine befriedigende Erklärung dafür noch nicht geben, warum das Massenwirkungsgesetz gegenüber den oben angeführten Stoffen in indifferenten Lösungen nicht, bzw. nicht ohne Zusatzhypothese angewandt werden kann.

Vielleicht weist die Tatsache, daß derartige Isomeriegleichgewichte nicht entsprechend dem Massenwirkungsgesetz unabhängig von der Verdünnung bestehen bleiben, darauf hin, daß die chemischen Veränderungen eines

¹⁾ J. Piccards verschiedenfarbige Modifikationen der einfachsten chinoiden Farbstoffe (diese *Annalen* **381**, 351 [1911]), deren Lösungen der Autor wegen der Ungültigkeit von Beers Gesetz als Polymeriegleichgewichte betrachtet, könnten doch wohl vielleicht gleich den chromoisomeren Pyridoniumsalzlösungen als Isomeriegleichgewichte zu deuten sein. Hierfür sprechen auch einige Beobachtungen Piccards, so z. B. (a. a. O. S. 361) „der seltene Fall, daß ein monomolekularer Körper sich beim Lösen teilweise polymerisiert“ — ein Fall, der seine Abnormität durch die Annahme verlieren würde, daß auch hier, ähnlich wie ich es für manche polychrome Acridoniumsalze nachgewiesen habe, beim Lösen ein stärker absorbierendes chromoisomeres Salz entsteht.

Stoffes durch Lösungsmittel komplizierter sein können, als das bisher angenommen worden ist; kann doch auch zufolge meiner Untersuchungen über Chromoisomere und Homochromoisomere die Zahl der Isomeren größer sein, als sie nach herrschenden Anschauungen über chemische Konstitution sein sollte.

Geschlossen den 18. September 1911.

Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Gießen
(Prof. Naumann).

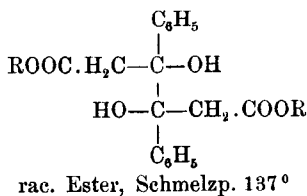
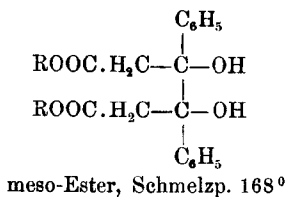
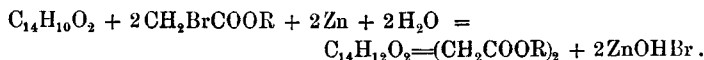
Über eine Synthese des Chrysens;

von *Erich Beschke*.

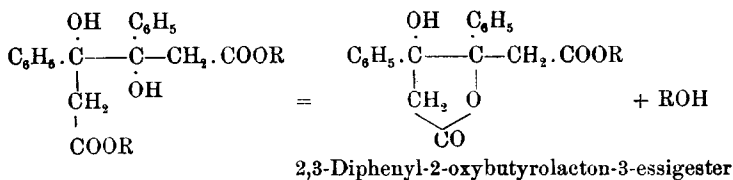
Mitbearbeitet von *Mariam Winograd-Finkel* und *Georg Köhres*.

(Eingelaufen am 24. Juli 1911.)

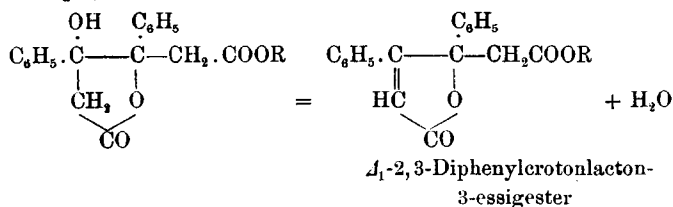
Setzt man bei der Einwirkung von Zink und Bromessigester auf Benzil einen normalen Reaktionsverlauf voraus, so muß der Ester der β, β' -Dioxy- β, β' -diphenyladipinsäure entstehen; ein Körper, der zwei struktidentische Kohlenstoffatome enthält, und infolgedessen in zwei isomeren optisch inaktiven Formen möglich ist, die zueinander in demselben Verhältnis stehen wie Traubensäure und Mesoweinsäure. Das Experiment bestätigt diese Überlegungen vollkommen, denn bei der genannten Reaktion entstehen zwei isomere Körper von der verlangten analytischen Zusammensetzung, aber von ganz verschiedenem chemischen Verhalten.



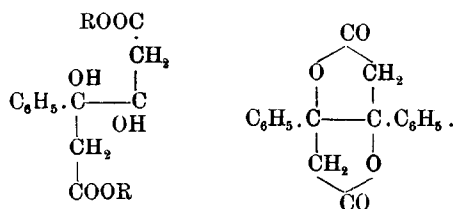
Der Kürze halber soll in Zukunft der Ester vom Schmelzp. 168° als meso-Ester, der vom Schmelzp. 137° als rac. Ester bezeichnet werden. Beim Erwärmen mit Eisessig und einigen Tropfen HCl spaltet der meso-Ester augenblicklich 1 Mol. Alkohol ab und geht in den Ester einer Oxy lactonsäure über.



Alle Versuche, durch stärkere Einwirkung von Säuren die Abspaltung eines zweiten Moleküls Alkohol zu erreichen, hatten stets den Erfolg, daß nicht Alkohol, sondern 1 Mol. Wasser entfernt wurde, unter Bildung des Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäureesters.



Ganz anders verhält sich der rac. Ester vom Schmelzpunkt 137°. Wird dieser mit Säuren in Berührung gebracht oder über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verliert er sofort 2 Mol. Alkohol und geht in das gut krystallisierende 2,3-Diphenylpentadilacton über.



Dieses Verhalten der beiden isomeren β, β' -Diphenyldioxyadipinsäureester erinnert an die Ergebnisse der Untersuchungen von Fittig¹⁾ und Le Sueur²⁾, von denen der erstere die α, α' -Dimethyldioxyadipinsäure, der letztere die α, α' -Dioxyadipinsäure untersuchte. Beide erhielten ebenfalls je zwei isomere Säuren, von denen die meso-

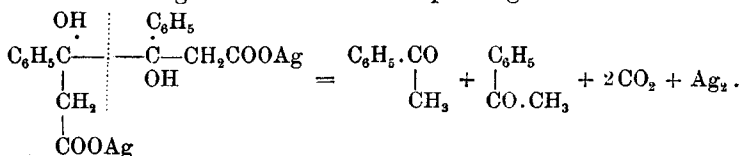
¹⁾ Diese Annalen 353, 52 (1907).

²⁾ Proc. chem. Soc. 24, 70; 30. Journ. chem. Soc. 93, 716 (1908).

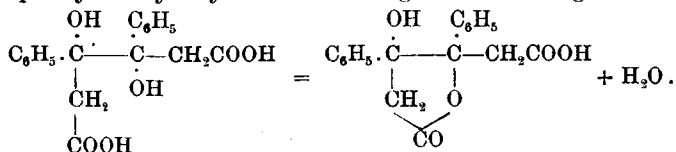
Säure durch Wasserabspaltung eine Lactonsäure oder ein Lactonlactid (Le Sueur) bildete, während die rac. Säure leicht in das Dilacton überging. Der Hauptunterschied zwischen den von Fittig und Le Sueur untersuchten Säuren und den hier zu behandelnden liegt darin, daß bei den α, α' -Dioxyadipinsäuren die beiden Hydroxylgruppen zu je einer Carboxylgruppe in α - und δ -Stellung sich befinden, während bei den β, β' -Dioxyadipinsäuren β - und γ -Stellung eingenommen wird.

Um das experimentelle Material übersichtlicher gestalten zu können, wird in der vorliegenden Abhandlung nur von dem meso-Ester und denjenigen seiner Umwandlungsprodukte die Rede sein, die zur Synthese des Chrysens führten, während die Umwandlungsprodukte des rac. Esters und die Beziehungen der beiden Reihen zueinander einer in Kürze folgenden Abhandlung vorbehalten bleiben müssen.

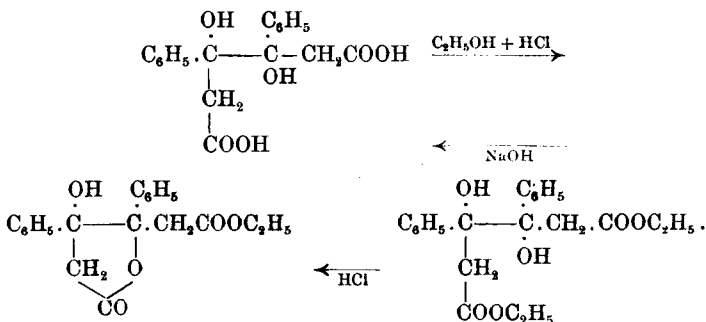
Der meso-Ester läßt sich äußerst leicht verseifen, und bei Anwendung von 10 prozentiger Natronlauge scheidet sich nach dem Erkalten das schön krystallisierende Natriumsalz der β, β' -Diphenyl- β, β' -dioxyadipinsäure ab, aus dem durch Umsetzen mit Silbernitrat ein beständiges Silbersalz erhalten werden kann, das beim Erhitzen folgende interessante Spaltung erleidet.



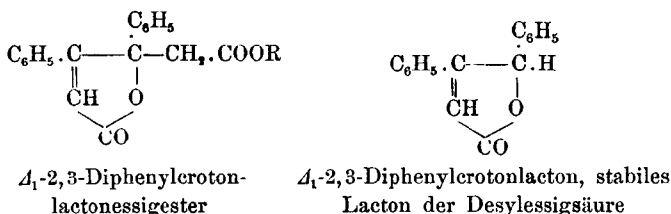
Die freie Säure ist wohl existenzfähig, aber bei Gegenwart von Mineralsäuren spaltet sie in der Kälte langsam, in der Wärme schnell 1 Mol. Wasser ab, um in die 2,3-Diphenyl-3-oxobutylacton-3-essigsäure überzugehen.



Durch alkoholische Salzsäure werden die beiden Säuren schnell verestert, und man erhält in beiden Fällen den Ester der einbasischen Oxylactonsäure, der auch, wie bereits erwähnt, durch Alkoholabspaltung aus dem meso-Ester entsteht.



Wie bereits erwähnt, spaltet dieser Oxylactonsäureester leicht ein weiteres Molekül Wasser ab und liefert hierbei den gut krystallisierenden Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton(3)-essigsäureester.



Dieser ungesättigte Lactonsäureester steht seiner Konstitution nach in naher Beziehung zu dem von Klingemann¹⁾ zuerst dargestellten und später von Erlenmeyer und Lux²⁾ näher untersuchten stabilen Lacton der Desylelessigsäure, dessen Konstitution jedoch zuerst von Thiele³⁾ als die eines Δ_1 -Diphenylcrotonlactons richtig erkannt wurde.

Beide Verbindungen stimmen auch darin überein,

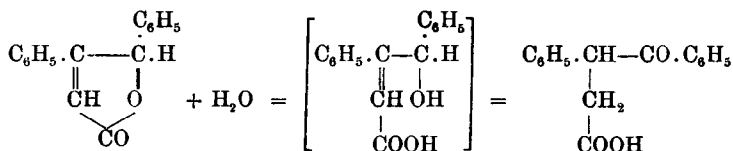
¹⁾ Diese Annalen 269, 131 (1891).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2224 (1898).

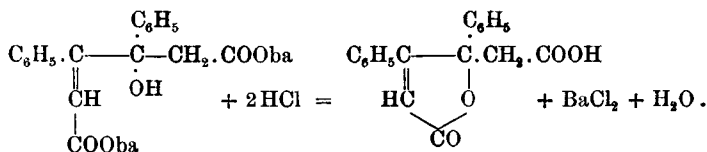
³⁾ Diese Annalen 306, 194 (1899); ebenda 319, 144 (1901).

daß sie in saurer Lösung keinen Wasserstoff addieren, gegen Permanganat ziemlich unempfindlich sind und auch kein Brom an die Doppelbindung anlagern. Bei stärkerer Einwirkung von Brom wird in dem vorliegenden Falle ein H-Atom durch Brom ersetzt.

Beim Behandeln des Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlactons mit Alkali erhält man nicht die zu erwartende α,β -ungesättigte Oxsäure, sondern eine isomere Ketonsäure, die Desylessigsäure.

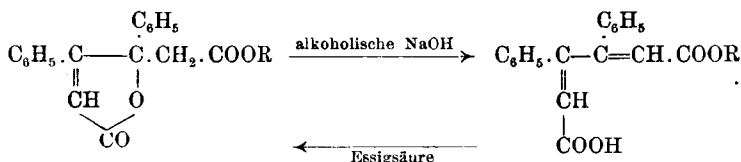


Bei der Δ_1 -Diphenylcrotonlactonessigsäure ist eine derartige Umlagerung ohne eine Wanderung der am C-Atom 3 befindlichen Phenyl- oder Acetoxygruppe nicht möglich, und es war deshalb hier die Bildung einer ungesättigten Oxsäure zu erwarten. In der Tat erhält man auch beim Erwärmen des Esters mit Bariumhydroxyd das gut krystallisierende Bariumsalz einer zweibasischen Oxsäure, aber die Säure selbst ist nicht beständig, sondern geht sofort unter Wasserspaltung in die Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlactonessigsäure über, aus der durch Verestern der Ausgangsester zurück erhalten wird.

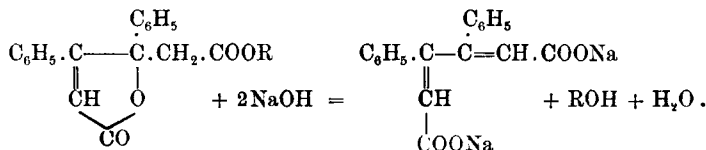


Ganz anders ist der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf den Lactonsäureester. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man als erstes Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern eine Ester-säure, bei der die Aufspaltung des Lactonringes aber nicht unter Aufnahme eines Moleküls Wasser stattgefunden hat, denn die neue Verbindung ist isomer mit

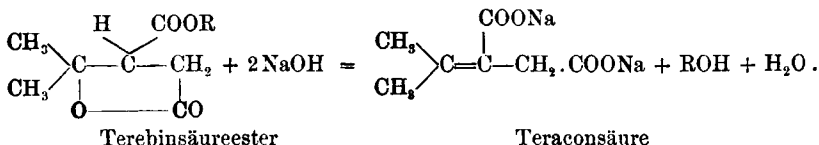
dem Ausgangsmaterial, und durch kurzes Aufkochen mit Essigsäure lactonisiert sich die zweifach ungesättigte Estersäure wieder zu dem Lactonsäureester.



Meistens geht jedoch mit der Aufspaltung des Lactonringes eine Verseifung Hand in Hand und man erhält das in Alkohol fast ganz unlösliche Natriumsalz der zweibasischen 2,3-Diphenylmukonsäure.

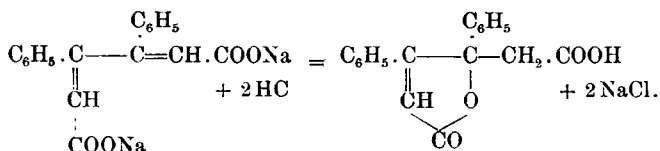


Der Übergang der einfach ungesättigten Lactonsäure in die isomere, zweifach ungesättigte zweibasische Säure erinnert an den von Fittig¹⁾ und seinen Schülern eingehend studierten Übergang der substituierten Paraconsäureester in substituierte Itaconsäuren.



Im Gegensatz zu der Muconsäure, die sich nur schwer lactonisiert, ist die freie 2,3-Diphenylmuconsäure nicht beständig, sondern geht unter Schließung des Lactonringes sofort in die isomere Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton(3)-essigsäure über.

¹⁾ Fittig, diese Annalen **220**, 254 (1883); **226**, 364 (1884); **256**, 50 (1889).



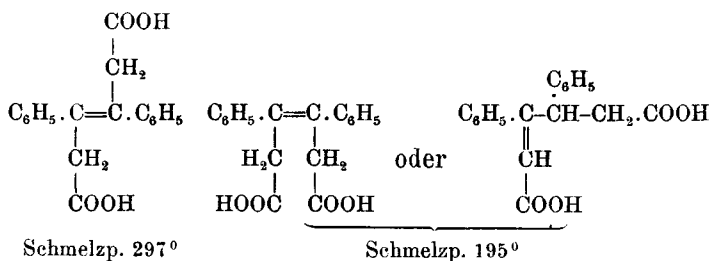
Die beständigen Salze und Ester der 2,3-Diphenylmukonsäure, die auch als solche einer β, β' -Di-zimtsäure aufgefaßt werden können, enthalten ein System konjugierter Doppelbindungen und sind infolgedessen Additionsreaktionen sehr leicht zugänglich, wenn auch die Salze gegen Permanganat in alkalischer Lösung relativ beständig sind. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes addiert leicht zwei Atome Jod und beim Ansäuern entstehen Jodlactonsäuren. J. Bougault¹⁾ hat zuerst die Bildung von Jodlactonen bei der Einwirkung von Jod auf die Alkalisalze von β, γ - oder γ, δ -ungesättigten Säuren beschrieben.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig sollten aus diesen Jodlactonen die ungesättigten Säuren regeneriert werden. Es waren also in dem vorliegenden Falle die Lactonsäure oder deren Reduktionsprodukte zu erwarten, da ja die zunächst entstehende 2,3-Diphenylmukonsäure selbst nicht beständig ist. In der Tat erhielten wir bei der genannten Reduktionsweise eine neue Säure, die sich als 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmukonsäure erwies. Da man wohl annehmen muß, daß bei der Reduktion der Jodlactone zuerst das Jodatome durch Wasserstoff ersetzt wird, und nun, vielleicht durch das anwesende Zinkacetat eine Umlagerung in die isomere ungesättigte Säure erfolgt, so unterwarfen wir die Lactonsäure selbst der gleichen Reduktion und erhielten hierbei das nämliche Reduktionsprodukt.

Bei der Reduktion der Natriumsalze in neutraler oder alkalischer Lösung mit Natriumamalgam oder in

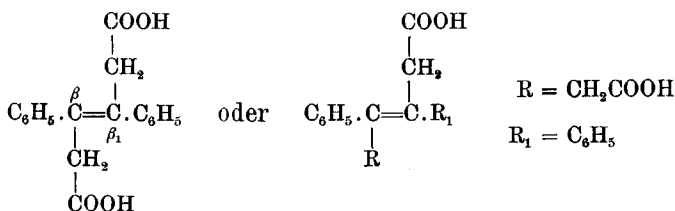
¹⁾ Zentralbl. 1905, I, 24; 1906, II, 1117; 1908, I, 1175; 1908, II, 315.

alkalischer Lösung mit Zinkstaub bildet sich neben der 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmukonsäure noch eine isomere Säure, bei der wir zwischen den beiden möglichen Formeln noch nicht entscheiden können,

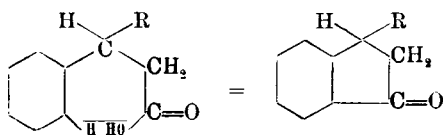


weil die Oxydationsversuche noch nicht zu klaren Resultaten geführt haben, und weil es uns noch nicht gelungen ist, die beiden isomeren Säuren ineinander überzuführen. Da, wie gleich vorweg bemerkt werden soll, die erste Formel (fumaroider Typ) dem bis jetzt besprochenen Reduktionsprodukte vom Schmelzp. 297° zukommt, so bleibt für das zweite, nur in geringer Menge entstehende Reduktionsprodukt vom Schmelzp. 195° nur eine der anderen beiden Formeln übrig.

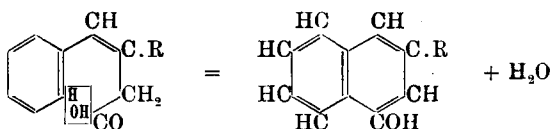
Betrachtet man die Formel der bei 297° schmelzenden Säure, so ist ersichtlich, daß dieselbe entweder als eine zweifache β, β' -disubstituierte Dihydrozimtsäure, oder als eine zweifache β, γ -substituierte Phenylisocrotonsäure aufgefaßt werden kann.



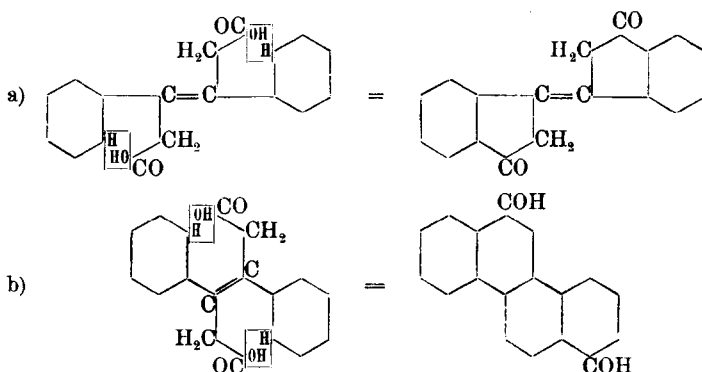
Für die substituierten Dihydrozimtsäuren ist der durch Wasserabspaltung erfolgende Übergang in Hydrindonderivate charakteristisch,



während die Phenylisocrotonsäuren oder deren Substitutionsprodukte nach den Untersuchungen von Fittig und Hugo Erdmann¹⁾ durch Wasserabspaltung leicht in Naphthalinderivate übergehen.



Da das Molekül der vorliegenden Säure vollkommen symmetrisch ist, so war zu erwarten, daß die Wasserabspaltung in einer der beiden hier skizzierten Richtungen zweimal erfolgen würde, und daß sich hierbei entweder symmetrische Anhydrobishydrindonderivate oder symmetrische Bisenaphthalinderivate, in diesem Falle Chrysenabkömmlinge bilden würden.



2,8-Dioxychrysen

Der Versuch hat gezeigt, daß die Wasserabspaltung ausschließlich in der letzteren Weise erfolgt, und zwar erhält man bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel die schön

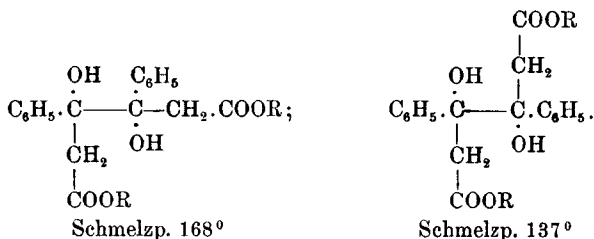
¹⁾ Diese Annalen 227, 242 (1884), 255, 17 (1889).

krystallisierende Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens in quantitativer Ausbeute. Durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird die Diacetylverbindung langsam, durch Verreiben mit kalter konz. Schwefelsäure augenblicklich gespalten in Essigsäure und 2,8-Dioxychrysen, das in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Wird ein Gemisch von 2,8-Dioxychrysen mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man schon bei relativ niedriger Temperatur ein fast farbloses Sublimat, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als reines Chrysen erwies. Auch die Diacetylverbindung kann zur Darstellung von Chrysen der Zinkstaubdestillation mit sehr gutem Erfolge unterworfen werden.

Über die Produkte, die bei der Oxydation des 2,8-Dioxychrysens in saurer oder alkalischer Lösung entstehen, wird in der folgenden Abhandlung die Rede sein.

Experimenteller Teil.

Darstellung der beiden isomeren β, β' -Diphenyl- β, β' -dioxyadipinsäureester,



In einem am Rückflußkühler befindlichen Rundkolben werden 45 g Benzil, 100 g bromessigsäures Äthyl und 42 g geraspeltetes Zink mit 180 ccm Na-trocknem Benzol so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine deutliche Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes den Eintritt der Reaktion anzeigt, was manchmal erst nach längerem Kochen der Fall ist. Die Umsetzung verläuft von jetzt ab ohne weitere Wärmezufuhr in gleichmäßigem Tempo und wird erst gegen Schluß durch halbstündiges Erwärmen vollkommen zu Ende geführt. Die vorüber-

gehend eingetretene Dunkelfärbung ist inzwischen wieder verschwunden. und der dickflüssige Kolbeninhalt wird nun noch heiß in einen reichlich mit Eisstückchen beschickten Schütteltrichter gegossen und schnell zweimal mit eiskalter 15—20prozentiger Schwefelsäure gut durchgeschüttelt. Trotzdem sich hierbei der, in kaltem Benzol sehr schwer lösliche, meso-Ester schon fast vollständig in krystallinischer Form abscheidet, kann das Wasser von der Benzolschicht ohne Schwierigkeit getrennt werden. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird das Benzol von den reichlich ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt, und der Ester liegt in einer zur Weiterverarbeitung genügend reinen Form vor. Zur Analyse wurde derselbe noch einmal aus Benzol umkrystallisiert, wobei jedoch ein längeres Erhitzen der Lösung zu vermeiden ist, da bereits hierbei eine geringe Alkoholabspaltung eintritt. Glas-klare Prismen vom Schmelzpt. 168° , die bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

0,3398 g gaben 0,8456 CO_2 und 0,2014 H_2O .

0,1201 g „ 0,3018 CO_2 „ 0,0743 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$	Gef.	
C	68,39	67,86	68,53
H	6,73	6,58	6,87

Die benzolische Lösung wird in flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich der racemische Ester in feinen, farblosen Nadeln abscheidet, die nach dem Trennen von der zähflüssigen Mutterlauge mit wenig kaltem Benzol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel gut umkrystallisiert werden können, wobei jedoch zu beachten ist, daß der Körper in heißem Benzol sehr leicht löslich ist. Feine Nadeln vom Schmelzpt. 137° .

0,1771 g gaben 0,4453 CO_2 und 0,1145 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$	Gef.
C	68,39	68,57
H	6,73	7,13

Bei drei gleichzeitig in Arbeit genommenen Ansätzen wurden aus 135 g Benzil 145 g meso-Ester und 50 g

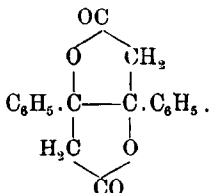
racemischer Ester erhalten. Gesamtausbeute 79 Proz. der Theorie.

Wird der *meso-Ester* in möglichst wenig siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und kurz aufgeköcht, so krystallisiert nach dem Erkalten die *Diacetylverbindung* in langen Nadeln aus, die nochmals aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Schmelzp. 171°.

0,1812 g gaben 0,4431 CO₂ und 0,1098 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₃₀ O ₈	Gef.
C	66,38	66,65
H	6,38	6,70

2,3-Diphenylpentadilacton,



Zu einer konz. siedenden Eisessiglösung von 10 g des racemischen Esters, Schmelzp. 137°, werden 5 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Es tritt eine sehr lebhafte Reaktion ein, und sofort beginnt die krystallinische Abscheidung des in Eisessig schwer löslichen Dilactons. Nach dem Erkalten wird der meist rot gefärbte Eisessig abgesaugt und die auf dem Filter zurückbleibenden Krystalle nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schön ausgebildete, sechsseitige, durchsichtige Tafeln, Schmelzp. 194°.

0,1344 g gaben 0,3631 CO₂ und 0,0598 H₂O

0,1542 g „ 0,4165 CO₂ „ 0,0702 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	73,47	73,68 73,66
H	4,76	4,94 5,05

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn der racemische Ester in einem Reagenrohr über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Alkohol, und die beim Erkalten glasartig er-

starrende Masse geht beim Verreiben mit Eisessig sofort in die charakteristischen Krystalle des Dilactons über.

Verseifung des meso-Esters, Schmelzp. 168° .

Beim Kochen mit Barytwasser scheidet sich in dem Maße, wie der Ester verschwindet, das *Bariumsalz* krystallinisch ab. Nach dem Abfiltrieren wird das Salz erst mit Wasser und dann mit etwas heißem Alkohol gewaschen, um die letzten Spuren des Esters zu entfernen.

0,2241 g, bei 140° getrocknet, gaben	0,1121	BaSO_4 .
0,3604 g, „ 140° „ „	0,1812	BaSO_4 .
Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Ba}$		Gef.
Ba	29,52	29,40 29,56

5 g des Esters werden mit 25 ccm 10 prozentiger Natronlauge so lange gekocht, bis eine klare Lösung eingetreten ist. Nach dem Filtrieren setzt diese beim Erkalten das *Natriumsalz* in schön ausgebildeten, glasklaren Rhomben ab, die bereits bei längerem Stehen im Exsiccator verwittern. Zur Analyse wurde das Natriumsalz so lange mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen, bis jede alkalische Reaktion verschwunden war.

0,3052 g gaben	0,0745	Na_2SO_4 .
0,3424 g „	0,0836	Na_2SO_4 .
1,3536 g verloren beim Trocknen bei 120°	0,4346	H_2O .
Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$		Gef.
Na	8,30	7,90 7,90
H_2O	32,47	32,10

Die Analysen des getrockneten Salzes ergaben folgende Werte:

0,2427 g gaben	0,0914	Na_2SO_4 .
0,2197 g „	0,0820	Na_2SO_4 .
Ber für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Na}_2$		Gef.
Na	12,29	12,17 12,23

Durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung wird ein schwer lösliches, lichtbeständiges *Silbersalz* erhalten, das sein Krystallwasser bereits bei 80° verliert.

0,1922 g gaben, lufttrocken, 0,0692 Ag.

0,2098 g „ „ „ „ 0,0762 Ag.

0,2324 g „ „ „ „ 0,0837 Ag.

0,4116 g verloren bei 80° 0,0348 H₂O.

Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₆ Ag ₂ + 3H ₂ O		Gef.		
Ag	36,12	36,00	36,32	36,01
H ₂ O	9,02		8,45	

Nach dem Trocknen:

0,2240 g gaben 0,0882 Ag.

Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₆ Ag ₂		Gef.
Ag	39,70	39,37

Das getrocknete Silbersalz wird in einem kleinen Destillierkolben im Ölbad erhitzt. Hierbei destilliert ein gelblich gefärbtes Öl über, das den charakteristischen Geruch des *Acetophenons* hat. Zur Reinigung wird dasselbe der Destillation unterworfen, wobei eine vollkommen farblose Flüssigkeit vom Siedep. 201° übergeht, die bei 0° zu einer Krystallmasse erstarrt und auch in Übereinstimmung mit den Literaturangaben ein Oxim vom Schmelzp. 59° liefert.

0,2982 g gaben 0,8697 CO₂ und 0,1255 H₂O.

Ber. für C ₉ H ₈ O		Gef.
C	80,00	79,55
H	6,66	7,03

Wird eine wäßrig-alkoholische Lösung des *Acetophenons* mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, so krystallisiert nach kurzer Zeit das Semicarbazon in glänzenden Schuppen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 206° zeigen.

0,1041 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 19° und 735 mm Druck.

Ber. für C ₉ H ₁₁ ON ₃		Gef.
N	23,79	23,52

Durch Umsetzen des soeben beschriebenen Silbersalzes mit Jodäthyl wird der meso-Ester vom Schmelzpunkt 168° zurückerhalten.

Zur Gewinnung der freien β,β' -Diphenyl- β,β' -dioxyladipinsäure wird die wäßrige Lösung des analysenreinen Natriumsalzes bei 0° mit verdünnter Essigsäure ganz

schwach angesäuert. Hierbei scheidet sich die Säure in feinen, farblosen Nadeln ab, die nach dem Trocknen direkt analysiert wurden, da sich bei allen Versuchen, die Säure umzukrystallisieren, eine Wasserabspaltung bemerkbar machte. Schmelzp. 205° .

0,2316 g gaben 0,5548 CO_2 und 0,1068 H_2O .

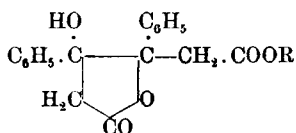
0,1540 g „ 0,3677 CO_2 „ 0,0811 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gef.	
C	65,45	65,33	65,12
H	5,45	5,12	5,85
M	330 (zweibasisch)	322	

Bei der Neutralisation verbrauchten 0,6128 g 38 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

Wird die substituierte Adipinsäure durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas verestert und das Reaktionsprodukt in der bekannten Weise aufgearbeitet, so erhält man nicht den meso-Ester, Schmelzpunkt 168° , zurück, sondern einen neuen, um 1 Mol. Alkohol ärmeren Ester, den

2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigester,



Zur Darstellung dieses neuen Esters wird der meso-Ester in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst und die siedende Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, wobei ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt. Das Umsetzungsprodukt beginnt sofort, sich krystallinisch abzuscheiden und wird durch Zusatz von wenig heißem Wasser vollständig ausgefällt. Nach dem Absaugen wird der Ester nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und stellt jetzt lange, dünne, weiße Nadeln dar, die in heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und bei 138° schmelzen.

0,1678 g (erhalten durch Verestern) gaben 0,4334 CO_2 und 0,0965 H_2O .

0,1711 g gaben 0,4429 CO_2 und 0,0946 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_5$	Gef.	
C	70,59	70,38	70,59
H	5,89	6,38	6,14

Durch Erwärmen mit Alkalien wird der Ester nicht nur verseift, sondern durch Wasseraufnahme wird auch der Lactonring gesprengt und man erhält die β,β' -Diphenyl- β,β' -dioxyadipinsäure zurück.

Zur Darstellung der 2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigsäure kann man sowohl von dem soeben beschriebenen Ester, als auch von der β,β' -Diphenyl- β,β' -dioxyadipinsäure ausgehen. Nach dem ersten Verfahren wird der Ester mit konz. Salzsäure, der einige Kubikzentimeter Eisessig hinzugefügt sind, in einem offenen Kolben so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, wobei Essigester in reichlichen Mengen entweicht. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Öl aus, das bald zu Krystallen erstarrt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 179° schmelzen. Nach dem zweiten Verfahren werden 10 g der bei 205° schmelzenden Säure mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, wobei die Säure schnell in Lösung geht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Öl geht bald in eine feste Masse über, die, wie oben angegeben, weiter behandelt wird. Schmelzp. 179° . Das Silbersalz, das in der gewohnten Weise über das Ammonsalz dargestellt wurde, ist in Wasser merklich löslich und lichtbeständig. Zur Analyse wurde dasselbe bei 90° getrocknet.

0,1790 g freie Säure gaben 0,4527 CO_2 und 0,0913 H_2O .

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5$	Gef.
C	69,23	68,97
H	5,12	5,66

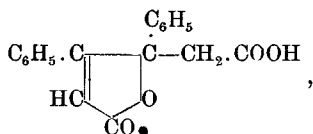
0,3138 g des Silbersalzes gaben 0,0800 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_5Ag$	Gef.
Ag	25,77	25,49

Beim Verestern der Säure mit alkoholischer Salzsäure wird der Ausgangsester vom Schmelzp. 138° zurück-erhalten.

Wird die soeben beschriebene Verseifung des Esters vom Schmelzp. 138° mit Salzsäure nicht rechtzeitig unterbrochen, so findet außer der beabsichtigten Reaktion noch die Abspaltung von einem Molekül Wasser statt, und man erhält die

2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure, Schmelzp. 184° .



die beim Verestern mit alkoholischer Salzsäure einen bei 94° schmelzenden Ester liefert. Für die präparative Darstellung dieser Körper ist es jedoch vorteilhafter, den umgekehrten Weg zu gehen und erst den Ester und daraus durch Verseifen die Säure darzustellen.

25 g des nicht umkrystallisierten meso-Esters werden in einem trocknen Kolben mit 75 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und so lange tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist, wozu ungefähr 4—5 ccm H_2SO_4 nötig sind. Das Reaktionsgemisch nimmt hierbei gewöhnlich eine tiefgrüne Farbe an, und es ist zweckmäßig den Kolben während der Reaktion durch Einstellen in kaltes Wasser zu kühlen, damit eine Temperatur von $40\text{--}50^{\circ}$ nicht überschritten wird. Die Lösung wird sofort in dünnem Strahl in kaltes Wasser unter gutem Umrühren einfließen gelassen, wobei die grüne Farbe verschwindet, und nach zwei- bis dreistündigem Stehen hat sich der Ester vollständig als eine feste, farblose Masse abgeschieden. Zur Reinigung wird derselbe aus Alkohol, worin er in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert, und man erhält ihn alsdann in schön ausgebildeten, harten, glasklaren Rhomben, die bei 94° schmelzen. Aus 125 g meso-Ester, die in fünf Portionen in der angegebenen Weise verarbeitet wurden, erhielten wir 80 g des neuen Esters: 77 Proz. der Theorie.

0,1772 g gaben 0,4847 CO_2 und 0,0975 H_2O .

0,1522 g „ 0,4152 CO_2 „ 0,0772 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.	
C	74,53	74,59	74,39
H	5,59	6,11	5,63

Durch Erwärmen mit wäßrigem Alkali wird der Ester sehr leicht verseift, und beim Ansäuern der erkalteten Lösung erhält man eine schnell krystallinisch erstarrende einbasische Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpt. 184° zeigt.

0,1652 g gaben 0,4439 CO_2 und 0,0733 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gef.	
C	73,47	73,28	
H	4,76	4,93	

Die Säure wird in der zur Neutralisation gerade hinreichenden Menge verdünnten Ammoniaks gelöst, durch Versetzen dieser Lösung mit Silbernitrat wird ein lichtbeständiges, in Wasser schwer lösliches Silbersalz erhalten, das zur Analyse bei 90° getrocknet wurde.

0,1600 g gaben 0,0425 Ag.

0,2144 g „ 0,0582 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag}$	Gef.	
Ag	26,93	26,56	27,14

Beim Kochen mit Barytwasser geht der Diphenylcrotonlactonessigsäureester allmählich in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches *Bariumsalz* ab, das nach dem Abfiltrieren mit kaltem Wasser gewaschen und bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0,3796 g gaben 0,2010 BaSO_4 .

0,2242 g „ 0,1182 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba}$	Gef.	
Ba	30,71	31,10	30,94

Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht nicht die dem Salze zugrunde liegende zweibasische Oxyssäure, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmere Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure, Schmelzpt. 184° .

Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird von der

Säure nicht reduziert, ebensowenig ist bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali, ein vollkommen reines Material vorausgesetzt, eine Gelbfärbung zu bemerken. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von Thiele¹⁾, die gezeigt haben, daß die am C-Atom 3 disubstituierten Crotonlactone diese für die nur einfach substituierten Crotonlactone so charakteristischen Reaktionen nicht zeigen. Gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung ist die Säure in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in der Kälte lange Zeit beständig. Während der Ester Wasserstoff in saurer Lösung nicht addiert, wird die freie Säure, wie weiter unten gezeigt werden soll, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig zu einer zweibasischen Säure aufgespalten. Brom wird in Chloroformlösung und bei Zimmertemperatur von der Säure nicht addiert, bei energischer Einwirkung kann jedoch ein H-Atom durch Brom ersetzt werden. 2 g der Säure werden unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst und zu der heißen Flüssigkeit 4 ccm einer Eisessig-Bromlösung, die im Kubikzentimeter 0,3 g Brom enthält, hinzugefügt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser versetzt und das überschüssige Brom mit SO_2 entfärbt. Hierbei scheidet sich ein farbloses Öl aus, das bald zu Krystallen erstarrt, die in Alkohol äußerst leicht löslich sind, aber aus Benzol gut umkrystallisiert werden können.

0,1086 g gaben 0,2304 CO_2 und 0,0354 H_2O .

0,1996 g „ 0,0950 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}$	Gef.
C	57,91	57,85
H	3,48	3,62
Br	21,45	21,10

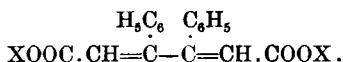
Beim Erwärmen mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali liefert die bromierte Säure reichliche Mengen

¹⁾ Diese Annalen **319**, 152 (1901).

Acetophenon. Mit dem näheren Studium dieser Umsetzung sind wir zurzeit noch beschäftigt.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf den Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester.

Salze und Ester der β, β' -Diphenylmukonsäure.



Zur Darstellung des gut krystallisierenden Natriumsalzes dieser Säure löst man 10 g des gereinigten, bei 94° schmelzenden Esters in der zur Lösung bequem ausreichenden Menge Alkohol und fügt zu der siedenden Lösung tropfenweise höchst konz. wäßrige Natronlauge hinzu. Jeder Tropfen führt eine lebhafte Reaktion herbei, und sobald die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert, wird noch einmal aufgeköcht, und schon beginnt die Abscheidung des Natriumsalzes, wobei der ganze Kolbeninhalt schnell zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Flüssigkeit abgesaugt und der Niederschlag so lange mit wäßrigem Alkohol gewaschen, bis jede alkalische Reaktion verschwunden ist. Feine farblose Nadeln, die in Alkohol fast unlöslich, in Wasser dagegen leicht löslich sind. Zur Analyse wurden dieselben bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2096 g gaben 0,0860 Na_2SO_4 .

0,1701 g „ 0,0720 Na_2SO_4 .

0,2098 g „ 0,0888 Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}_2$		Gef.		
Na	13,61	13,29	13,70	13,71

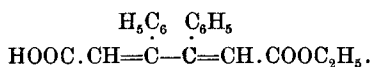
Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes reagiert neutral; durch Umsetzen mit Silbernitrat kann man daraus das lichtbeständige *Silbersalz* gewinnen, das bei 90° getrocknet wurde.

0,3316 g gaben 0,1332 Ag.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$		Gef.
Ag	42,53	42,74

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes entsteht unter allen Umständen an Stelle der zu erwartenden zweibasischen Diphenylmukonsäure die durch Lactonisierung entstandene einbasische isomere 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure vom Schmelzp. 184°.

Diphenylmukonsäuremonoäthylester,



Ist überschüssige Natronlauge bei diesem Prozeß vermieden worden, so erhält man, besonders leicht beim Verarbeiten größerer Mengen, nach dem Ansäuern der mit Wasser versetzten alkoholischen Mutterlauge ein schwach rotgefärbtes Öl, das in einigen Stunden zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Alkohol behalten die Krystalle eine schwache Rotfärbung bei. Nach den analytischen Befunden und seinem chemischen Verhalten stellt der Körper den einbasischen Ester der β, β' -Diphenylmukonsäure dar. Schmelzp. 140°.

0,1721 g gaben 0,4690 CO₂ und 0,0901 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₄	Gef.
C	74,53	74,32
H	5,59	5,75
M	322	318

0,3652 g verbrauchten 11,5 cem $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Das Silbersalz wird in der gewohnten Weise über das Ammonsalz dargestellt.

0,2284 g gaben 0,0564 Ag.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₇ O ₄ Ag	Gef.
Ag	25,17	24,73

Schon durch kurzes Kochen mit Essigsäure lactonisiert sich die ungesättigte Estersäure zu dem bekannten, bei 94° schmelzenden isomeren Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester.

0,1370 g gaben 0,3730 CO₂ und 0,0722 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₄	Gef.
C	74,53	74,31
H	5,59	5,85

Beim Behandeln der Estersäure mit alkoholischer Natronlauge entsteht das soeben beschriebene Natriumsalz der β, β' -Diphenylmukonsäure.

Der neutrale Diäthylester der β, β' -Diphenylmukonsäure kann sowohl aus dem Silbersalz dieser Säure, als auch aus dem Silbersalz der Estersäure durch Umsetzen mit Jodäthyl gewonnen werden. In alkoholischer Suspension geht bei Wasserbadtemperatur diese Reaktion schnell unter Abscheidung von AgJ vor sich. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Jodsilbers wird der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, und es hinterbleibt ein durch Jod schwach gefärbter Sirup, der beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird der Ester aus Alkohol, worin er in der Wärme sehr leicht löslich ist, unter Zusatz von wenig SO_2 mehrfach umkrystallisiert. Schmelzp. 72° .

0,1793 g gaben 0,4951 CO_2 und 0,1045 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Gef.
C	75,43	75,37
H	6,28	6,47

Unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes addiert der Ester schnell 2 At. Brom. 2 g Ester werden in Chloroform gelöst und 0,9 g Brom = 2 At., in 3 ccm Chloroform gelöst, hinzugefügt. Nach kurzer Zeit ist die Bromfarbe verschwunden und beim Umgießen der Flüssigkeit macht sich eine ganz schwache Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterbleibt ein in großen vierseitigen Tafeln erstarrender halogenhaltiger Körper. Derselbe wird aus Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, mehrfach umkrystallisiert und schmilzt dann bei 143° .

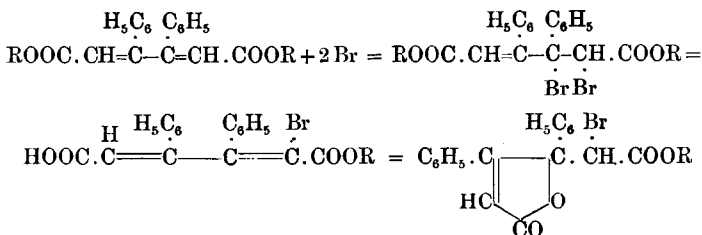
0,1050 g gaben 0,2286 CO_2 und — H_2O .

0,1600 g „ 0,3500 CO_2 „ 0,0560 H_2O .

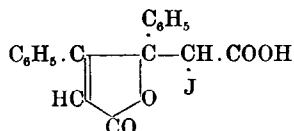
0,1488 g „ 0,0720 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$	Gef.
C	59,89	59,38 59,60
H	4,23	— 4,03
Br	19,95	20,55

Statt des erwarteten Bromadditionsproduktes $C_{22}H_{22}O_4Br_2$ ist also eine um 1 Mol C_2H_5Br ärmere Verbindung entstanden. Der Vorgang ist wohl so zu erklären, daß zuerst Bromaddition in 1,2-Stellung erfolgt; darauf erfolgt eine Bromwasserstoffabspaltung, die eine partielle Verseifung des Esters und Lactonisierung bewirkt.



A₁-2,3-Diphenylcrotonlacton-3-jodessigsäure,



2 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 120 ccm einer n_{10} -Jodkaliumlösung (ber. für 2 At. Jod 116 ccm) in Portionen von 10 ccm versetzt. Die ersten Anteile werden sehr schnell entfärbt, während die letzten Anteile nur sehr langsam in Reaktion treten. Nach mehrstündigem Stehen wird das überschüssige Jod mit einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung entfernt und die Lösung nach dem Filtrieren mit Essigsäure angesäuert. Es entsteht hierbei eine krystallinische Ausscheidung, die nach dem Abfiltrieren aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schön ausgebildete, farblose Rhomben, die in heißem Alkohol leicht, in Benzol dagegen schwer löslich sind. Schmelzp. 217° .

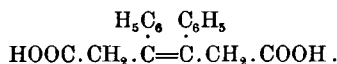
0,3124 g verbrauchten zur Neutralisation 7,4 ccm n_{10} -KOH.

0,2046 g gaben 0,1146 AgJ.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4J$	Gef.
J	30,23	30,26
M	420	422

Das Jodlacton wird in Eisessig gelöst und die Lösung mit überschüssigem Zinkstaub eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Absaugen wird die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt und mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt. Sofort tritt eine Abscheidung von feinen, weißen Nadeln ein, die nach dem Abfiltrieren aus Alkohol, worin sie auch in der Wärme ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert werden können. Die reine Säure schmilzt bei 297° und ist identisch mit der durch Reduktion des Natriumsalzes der β, β' -Diphenylmukonsäure gewonnenen

α, α' -Dihydro- β, β' -diphenylmukonsäure,



Dieselbe Säure wird auch erhalten, wenn an Stelle des Jodlactons die Δ_1 - β, β' -Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure selbst der Reduktion in der angegebenen Weise unterworfen wird. Bei der Darstellung von größeren Mengen der Säure ist es jedoch zweckmäßiger, den folgenden Weg einzuschlagen.

Das Natriumsalz der Diphenylmukonsäure wird in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und zu der Lösung 3 prozentiges Natriumamalgam im Überschuß hinzugefügt. In der ersten Zeit ist eine Wasserstoffentwicklung überhaupt nicht zu bemerken, und erst, wenn der größte Teil des Amalgams verbraucht ist, setzt dieselbe langsam ein, um allmählich ziemlich lebhaft zu werden. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird das Gefäß in 40 — 50° heißes Wasser gestellt und die Reduktion noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Flüssigkeit filtriert, und beim Ansäuern erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Brei feiner, farbloser Krystallnadeln. Das Produkt ist jedoch nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei verschiedenen Körpern, die durch ihre Löslichkeit in Alkohol deutlich zu unterscheiden und dadurch leicht voneinander zu

trennen sind. Zu diesem Zwecke wird die gesamte Menge in heißem Alkohol gelöst, filtriert und auf 0° abgekühlt. Hierbei scheidet sich bereits der größte Teil der schwer löslichen, bei 297° schmelzenden Säure ab. Der in Alkohol gelöst gebliebene Anteil wird durch starkes Verdünnen mit Wasser gefällt und die Krystallisation in der angegebenen Weise noch zweimal wiederholt. Die leicht lösliche Säure wird nun nach dem Trocknen aus Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiert; hierbei bleiben die etwa noch vorhandenen Spuren der hochschmelzenden Säure ungelöst auf dem Filter zurück. Schmelzp. 195°. An der Gesamtausbeute ist die Säure vom Schmelzp. 297° mit 85—90 Proz. beteiligt, die bei 195° schmelzende Säure mit 10—15 Proz.

Die Analysen der bei 297° schmelzenden Säure gaben folgende Werte.

0,2444 g verbrauchten 16,4 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

0,1878 g gaben 0,5015 CO₂ und 0,0971 H₂O.

0,1726 g „ 0,4595 CO₂ „ 0,0895 H₂O.

	Ber für C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Gef.	
C	72,97	72,82	72,60
H	5,40	5,74	5,76
M	296 (zweibasisch)	296	

Das *Silbersalz* wurde in der bekannten Weise dargestellt und bei 90° getrocknet.

0,1788 g gaben 0,0752 Ag.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Ag ₂	Gef.
Ag	42,35	42,05

Durch Sättigen ihrer äthylalkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure und 24stündiges Stehenlassen wird die Säure verestert. Nach dem Ausfällen mit Eiswasser wird der sich fest ausscheidende *Ester* aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 86°.

0,1667 g gaben 0,4607 CO₂ und 0,1057 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₂₄ O ₄	Gef.
C	75,00	75,37
H	6,81	7,04

Die Analysen der Säure vom Schmelzpt. 195° ergaben folgende Werte:

0,2824 g verbrauchten zur Neutralisation 19,2 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.
 0,1229 g gaben 0,3306 CO_2 und 0,0637 H_2O .
 0,1745 g „ 0,4667 CO_2 „ 0,0921 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$	Gef.
C	72,97	73,36 72,94
H	5,40	5,75 5,86
M	296 (zweibasisch)	294

Das Silbersalz wurde in der bekannten Weise dargestellt und bei 90° getrocknet.

0,1506 g gaben 0,0636 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$	Gef.
Ag	42,35	42,23

Der *Ester*, der durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung der Säure gewonnen wird, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 56° .

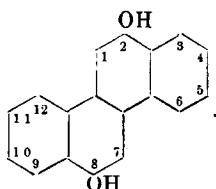
0,1183 g gaben 0,3269 CO_2 und 0,0761 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Gef.
C	75,00	75,36
H	6,81	7,16

Die beiden Säuren sind mithin isomer.

Versuche, durch Abänderung der Reduktionsbedingungen (Abkühlen, Erwärmen oder Einleiten von CO_2) die Bildung der niedrig schmelzenden Säure zu verhindern, blieben erfolglos. Die beiden Isomeren bildeten sich stets in dem angegebenen Verhältnis. Brom oder Bromwasserstoff wird von beiden Säuren nicht addiert, auch wird Kaliumpermanganat von den sodaalkalischen Lösungen nur langsam entfärbt. Bei 10 stündigem Kochen mit verdünntem oder konz. Alkali wurden die Säuren nicht verändert; ebenso blieben alle Versuche, die beiden Isomeren ineinander überzuführen, bis jetzt erfolglos.

2,8-Dioxychrysen,



10 g der bei 297° schmelzenden Dihydrodiphenylmukonsäure werden in einem trocknen Kolben mit 40 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und mit 5 ccm konz. H_2SO_4 aus einer Pipette tropfenweise versetzt, wobei man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser eine allzu hohe Temperatursteigerung vermeidet. Die Säure geht vorübergehend mit rötlicher Farbe in Lösung, und unmittelbar darauf beginnt auch schon die Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens sich in feinen, farblosen Nadeln abzuscheiden. Nach dem Erkalten ist der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Krystallbreier erstarrt, der durch Absaugen auf einem gehärteten Filter von der Flüssigkeit getrennt wird. Die *Diacetylverbindung* wird auf dem Filter erst mit Essigsäure und dann mit Alkohol gewaschen und ist nach dem Trocknen zu allen weiteren Versuchen genügend rein. Aus der Mutterlauge fallen auf Wasserzusatz noch geringe Mengen verunreinigter Substanz aus, deren Weiterverarbeitung jedoch nicht lohnt. Aus 10 g Säure wurden regelmäßig 10 g der Diacetylverbindung erhalten: 86 Proz. der Theorie. In heißem Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich, aus Eisessig krystallisiert sie in schön ausgebildeten, seiden-glänzenden Nadeln, die bei 246° schmelzen.

0,1320 g gaben 0,3725 CO_2 und 0,0605 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$	Gef.
C	76,74	76,96
H	4,65	5,09

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn die Säure vom Schmelzp. 297° in einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge von gleichen Teilen Eisessig und

Acetylchlorid am Rückflußkühler erwärmt wird. Unter Salzsäureentwicklung geht die Substanz allmählich in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich die Diacetylverbindung in sehr reiner Form aus.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali wird die Verbindung natürlich sehr schnell in 2,8-Dioxychrysen und Essigsäure gespalten; aber zur Darstellung des 2,8-Dioxychrysens ist dieser Weg nicht gangbar, da dasselbe durch den Luftsauerstoff sofort in Oxydationsprodukte übergeführt wird, von denen in der folgenden Abhandlung die Rede ist.

Das 2,8-Dioxychrysen kann in farblosen Krystallen erhalten werden, wenn eine Suspension von 1 g der Diacetylverbindung in 40 ccm Alkohol und 5 ccm konz. H_2SO_4 am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt werden, hierbei gehen die langen Nadeln langsam in Lösung und es scheidet sich ein neuer Körper in kleinen, farblosen Krystallen ab. Nach 2 stündigem Erhitzen wird der Versuch abgebrochen und nach dem Erkalten die prächtig blau fluorescierende Flüssigkeit abgesaugt. Zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Acetylverbindung werden die Krystalle auf dem Filter mehrmals mit siedendem Eisessig ausgewaschen und dann bei 120° getrocknet. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich, auch konnte beim Erhitzen bis auf 360° ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden.

0,1623 g gaben 0,4940 CO_2 und 0,0716 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	83,07	82,75
H	4,61	4,88

In verdünnten Alkalien löst sich das Dioxychrysen mit goldgelber Farbe, es tritt jedoch eine sofortige Oxydation durch den Luftsauerstoff ein, die sich durch eine intensive Blaufärbung kundgibt. Die Oxydation kann vermieden werden, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit etwas Natriumhydrosulfit hinzufügt. Zur Darstellung

des *Diäthyläthers* des 2,8-Dioxychrysens wird eine derartig vorbereitete Lösung am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt und Diäthylsulfat in kleinen Portionen versetzt, unter lebhafter Reaktion tritt eine schnelle Entfärbung der Lösung und die Abscheidung eines farblosen krystallinischen Körpers ein. Der *Diäthyläther* ist in heißem Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich und erteilt beiden Lösungsmitteln eine stark blaue Fluorescenz. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet er feine, weiße Nadeln, die bei 207° schmelzen.

0,1802 g gaben 0,5480 CO_2 und 0,1075 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gef.
C	83,54	82,94
H	6,33	6,62

Auch die Krystalle selbst zeigen in dünnen Schichten eine deutlich blaue Fluorescenz.

Zur Darstellung der entsprechenden *Dibenzoylverbindung* wird eine mit wenig Natriumhydrosulfit versetzte alkalische Lösung des 2,8-Dioxychrysens mit Benzoylchlorid geschüttelt. Der hierbei sich ausscheidende farblose Körper kann aus Eisessig, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert werden. Schmelzp. 280° .

0,1332 g gaben 0,4000 CO_2 und 0,0535 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Gef.
C	82,05	81,90
H	4,27	4,46

Beim Kochen des 2,8-Dioxychrysens mit Essigsäureanhydrid wird die als Ausgangsmaterial dienende, bei 246° schmelzende Diacetylverbindung zurückgebildet. Handelt es sich darum, das 2,8-Dioxychrysen in größeren Mengen aus der Diacetylverbindung darzustellen, so ist die Spaltung mit alkoholischer Schwefelsäure zeitraubend und unbequem, und man wendet besser den folgenden Weg an, der die Verbindung schneller und in einer zur weiteren Verarbeitung immerhin genügend reinen Form liefert.

5 g der Diacetylverbindung werden in einer kleinen Krystallisierschale, die in kaltes Wasser eingestellt ist, mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und energisch

verrieben. Hierbei tritt zuerst eine schöne dunkelrote Färbung auf, die sich schnell zu schwarz vertieft, und plötzlich erstarrt die dicke Flüssigkeit zu einer dunkelbraunen, festen Masse. Auf Zusatz von Wasser fällt das 2,8-Dioxychrysen in amorpher Form und schwach gelbgrün gefärbt aus. Die anhaftenden geringen Verunreinigungen können nach dem Absaugen der wäßrigen Flüssigkeit durch Waschen mit heißem Alkohol leicht entfernt werden.

Chrysen.

Das trockne 2,8-Dioxychrysen oder dessen Diacetylverbindung werden mit Zinkstaub gut vermischt in ein Reagensrohr oder bei größeren Mengen in einen kleinen Rundkolben eingefüllt, und nun mit freier Flamme nicht zu stark erhitzt. Die Reduktion beginnt schon bei relativ niedriger Temperatur, und an den kalten Teilen des Gefäßes setzt sich ein farbloses, manchmal schwachgelb gefärbtes Sublimat in kleinen Krystallen ab. In heißem Eisessig löst sich der Körper schwer mit schön violetter Fluorescenz auf und scheidet sich beim Erkalten in vollkommen farblosen Schuppen ab, die bei 250° schmelzen.

0,1329 g gaben 0,4615 CO₂ und 0,0670 H₂O.

0,1338 g „ 0,4660 CO₂ „ 0,0679 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₂	Gef.	
C	94,73	94,70	94,98
H	5,26	5,60	5,63

Zur genauen Charakterisierung dieses Kohlenwasserstoffes als Chrysen wurde noch die in roten Nadeln krystallisierende Pikrinsäureverbindung dargestellt. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand das bekannte, in roten Nadeln krystallisierende Chrysenchinon vom Schmelzp. 235°, das sich in konz. Schwefelsäure mit der charakteristischen tiefblauen Farbe auflöste.

0,1454 g gaben 0,4441 CO₂ und 0,0512 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	83,72	83,30
H	3,87	3,91

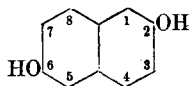
Über das 2,8- oder amphi-Chrysenchinon;

von *Erich Beschke*.

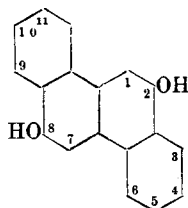
Mitbearbeitet von *Franz Diehm*.

In der vorhergehenden Abhandlung ist eine einfache Synthese des 2,8-Dioxychrysens und des Chrysens selbst beschrieben.

Das 2,8-Dioxychrysen steht zu dem seit langem bekannten 2,6-Dioxynaphthalin in dem gleichen Verhältnis wie Chrysen und Naphthalin, denn die relative Stellung der Hydroxylgruppen ist in beiden Verbindungen die gleiche.

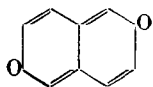


2,6-Dioxynaphthalin

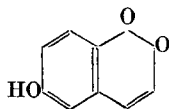


2,8-Dioxychrysen

In letzter Zeit sind von Willstätter und Parnas¹⁾ und von Kehrman²⁾ erfolgreiche Oxydationsversuche mit dem 2,6-Dioxynaphthalin ausgeführt worden, die bei Willstätter zu der Entdeckung des 2,6- oder amphi-Naphthochinons führten, während es Kehrman gelang, das 6-Oxy-1,2-naphthochinon darzustellen.



2,6- oder amphi-Naphthochinon

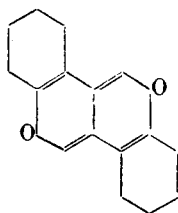


6-Oxy-1,2-naphthochinon

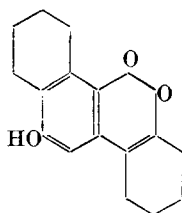
Es war zu erwarten, daß unter geeigneten Oxydationsbedingungen das 2,8-Dioxychrysen sowohl in das 2,8- oder amphi-Chrysenchinon, als auch in das 8-Oxy-1,2-chrysenchinon übergehen würde.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1406, 3971 (1907).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1960 (1907).



2,8- oder amphi-Chrysenchinon



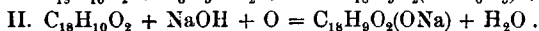
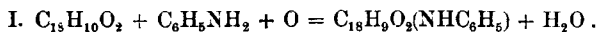
8-Oxy-1,2-chrysenchinon

In der Tat gelingt es wider Erwarten leicht, die beiden Chinone in sehr guter Ausbeute zu erhalten. Das 2,8- oder amphi-Chrysenchinon entsteht mit einer Ausbeute von 75 Proz., wenn das 2,8-Dioxychrysen in heißer essigsaurer Suspension mit PbO_2 oxydiert wird. Es stellt einen in langen, rötlichgelben Nadeln krystallisierenden, geruchlosen Körper dar, der mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Im Gegensatz zu dem amphi-Naphthochinon ist das amphi-Chrysenchinon eine äußerst beständige, widerstandsfähige Verbindung. Die charakteristischen Oxydationswirkungen der Chinone zeigt das amphi-Chrysenchinon noch sehr deutlich. Angesäuerte Jodkaliumlösung und Phenylhydrazin werden augenblicklich, schweflige Säure dagegen wird nur langsam oxydiert; und in allen Fällen konnte das 2,8-Dioxychrysen zurückgewonnen werden. Bei Anwendung von Hämatoxylin tritt nur langsam eine schwache Rotfärbung ein, und bei Anwendung von alkoholischer Guajac-Harzlösung war eine Reaktion nicht mehr zu bemerken. Mit Natriumbisulfit liefert das Chinon eine in gelben Nadeln krystallisierende Additionsverbindung, die auch in trockenem Zustande sich nach einigen Tagen zu zersetzen beginnt.

Die Oxydationswirkung des amphi-Chrysenchinons ist nach diesen Versuchen geringer als die des amphi-Naphthochinons, ein Umstand, auf den wir sogleich zurückkommen werden.

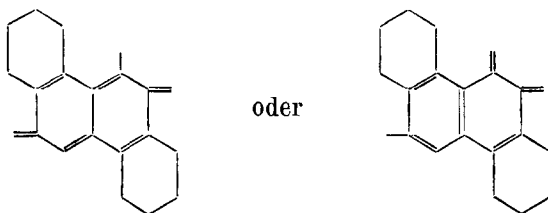
In alkoholischer Suspension reagiert das amphi-Chrysenchinon unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes

sehr schnell mit Anilin oder verdünntem Alkali nach der Gleichung:



Im ersten Falle entsteht eine prächtig krystallisierende, dunkel blauviolette Anilidoverbindung, im zweiten Falle bildet sich eine ebenfalls dunkel blauviolette Lösung, aus der sich die in Wasser fast unlösliche Natriumverbindung des Oxychrysenchinons in dunkelblauen Nadeln abscheidet, die beim Ansäuern das rote Oxychrysenchinon liefert. Um diesen letzteren Körper zu gewinnen, ist es nicht nötig, vom *amphi-Chrysenchinon* auszugehen, sondern man erhält ihn auch in quantitativer Ausbeute, wenn man das 2,8-Dioxychrysen in verdünnter alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff oxydiert.

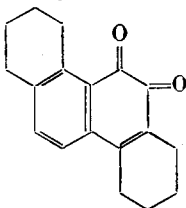
Die Frage, ob in den Einwirkungsprodukten von Anilin oder Alkali auf das *amphi-Chrysenchinon* ortho-substituierte *amphi-Chinone* oder *amphi-substituierte ortho-Chinone* vorlagen, konnte schon auf Grund folgender Überlegungen ziemlich sicher entschieden werden:



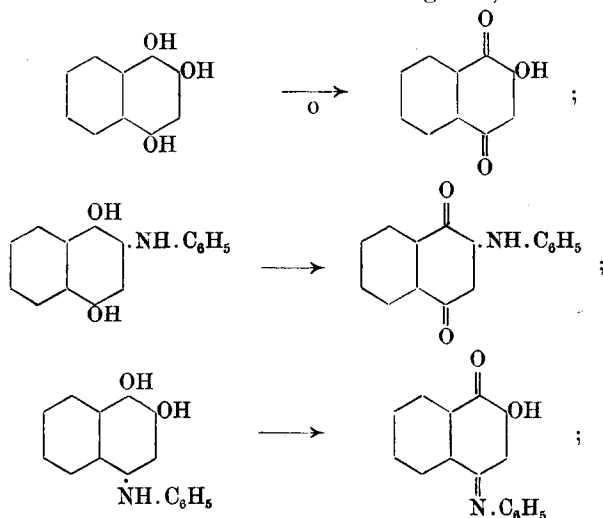
Willstätter¹⁾ hat gezeigt, daß die Chinone, die ein vollständig chinoides Ringsystem enthalten, viel stärker oxydierend wirken, als diejenigen Chinone, bei denen eine der chinoiden Äthylenbindungen noch einem aromatischen Kerne angehört, d. h. die Chinone der ersteren Art haben eine viel größere Neigung in den aromatischen Zustand überzugehen, als die Chinone der zweiten Art. Ortho- und para-Benzochinon, Diphenochinon, *amphi-Naphthochinon* wirken stärker oxydierend,

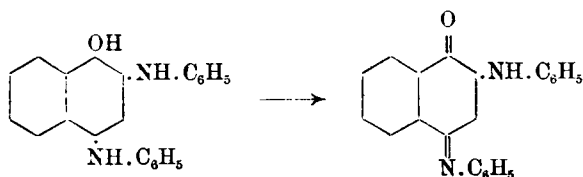
¹⁾ a. a. O.

als ortho- und para-Naphthochinon, und bei dem Anthrachinon, bei dem beide chinoiden Äthylenbindungen noch aromatischen Kernen angehören, sind nach Willstätter die wesentlichsten Merkmale der Chinone überhaupt verschwunden. Zu der letzteren Art von Chinonen gehört nun auch das ortho-Chrysenchinon.

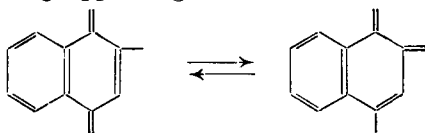


Man kann daher erwarten, daß die stark oxydierend wirkenden Chinone die Hydroverbindungen der schwächer oxydierend wirkenden Chinone unter bestimmten Umständen werden oxydieren können, um dabei selbst in den aromatischen Zustand überzugehen. Liegt also die Möglichkeit vor, daß eine Verbindung unter gleichen Bedingungen zu Chinonen verschiedener Art oxydiert werden kann, so wird sich stets das Chinon bilden, das die geringste Oxydationskraft, d. h. die geringste Neigung, in den aromatischen Zustand überzugehen, hat.



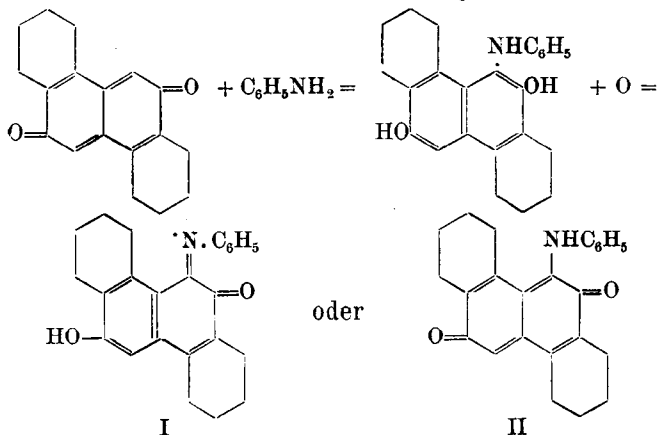


In allen vier Fällen bilden sich Verbindungen, die sich vom Typus des para-Naphthochinons ableiten, das entschieden schwächer oxydierend wirkt, als das ortho-Naphthochinon.¹⁾ Allerdings kann man für diese Verbindungen die para-chinoide Form nicht unter allen Umständen festlegen, denn Kehrman²⁾ hat gezeigt, daß die Atomgruppierungen

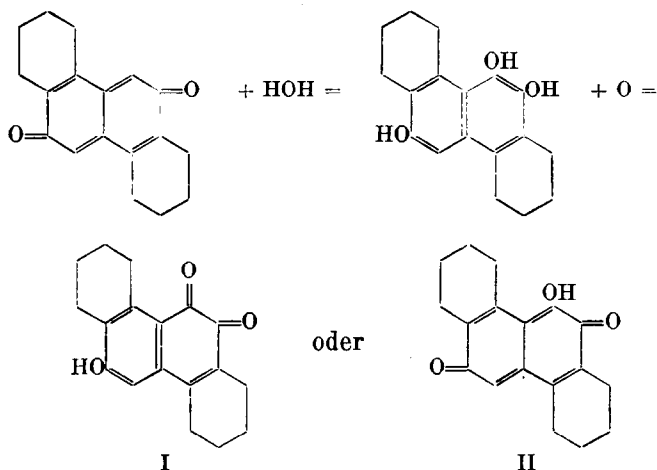


tautomere Systeme darstellen.

Für den vorliegenden Fall ergibt sich nun folgende Betrachtung: Durch Einwirkung von Anilin oder Alkali auf das *amphi-Chrysenchinon* werden sich zuerst rein aromatische Körper bilden, die bei der Oxydation sich zu Chinonen der Formel I oder II oxydieren können.



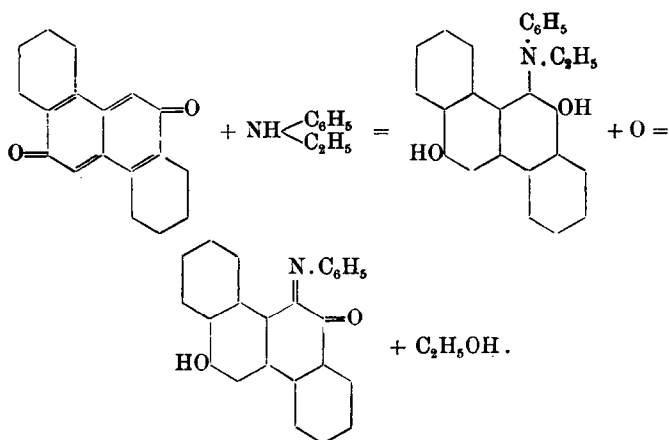
¹⁾ Vgl. Tabelle bei Willstätter und Parnas, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1400 (1907). ²⁾ Diese Annalen **290**, 247 (1896).



Würde der Oxydationsvorgang nach Formel II verlaufen, so entstünde hierbei ein Chinon, bei dem in jeder der symmetrischen Molekülhälften *eine der beiden chinoiden Äthylenbindungen* noch einem aromatischen Kerne angehört, während Formel I Verbindungen darstellt, bei denen *die beiden vorhandenen chinoiden Äthylenbindungen* noch aromatischen Kernen angehören, und die deshalb als substituierte ortho-Diketone angesprochen werden müssen¹⁾, bei denen die charakteristischen Eigenschaften der Chinone, also auch deren Oxydationswirkung, verschwunden sind. Somit waren bei der Einwirkung von Anilin oder Alkali auf amphichrysenchinon unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes die Bildung von amphisubstituierten ortho-Chrysenchinonen zu erwarten.

Die experimentellen Befunde stehen mit dieser Überlegung in bestem Einklang. Vor allem spricht die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Anilin und Äthylanilin identische Reaktionsprodukte entstehen, entschieden für eine ortho-chinoide Atomgruppierung.

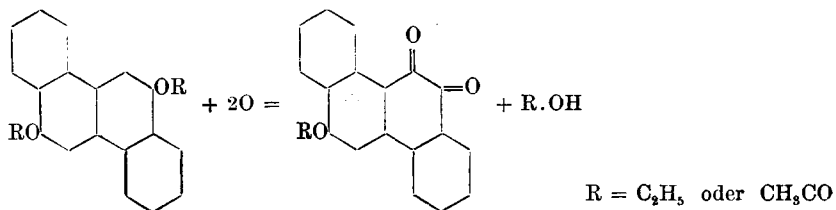
¹⁾ Willstätter a. a. O.



Dieser auffallende Oxydationsverlauf erinnert lebhaft an den weiter unten zu beschreibenden leichten Übergang der Diäthyl- bzw. Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens in die Äthyl-, bzw. Acetylverbindung des 8-Oxy-1,2-chrysenchinons.

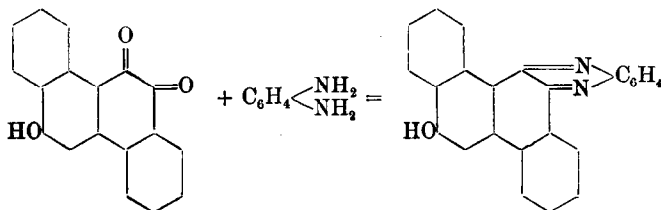
In wäßrigem, kaltem Alkali löst sich das Anil nur sehr schwer und erteilt der Flüssigkeit eine schwach violette Färbung, die sich jedoch bei Zusatz von einigen Tropfen Alkohol sofort zu dunkelblau vertieft. Durch Erwärmen mit Mineralsäuren oder mit verdünntem alkoholischem Kali wird das Anil unter Abspaltung von Anilin schnell in das 8-Oxy-1,2-chrysenchinon übergeführt; so wurde bei dem Versuche, das Anil in alkoholisch-alkalischer Lösung zu äthyliren, das 8-Äthoxyl-1,2-Chrysenchinon erhalten. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Anil eine in braunen Nadeln krystallisierende Monoacetylverbindung, aus der bei sehr vorsichtigem Erwärmen mit verdünntem Alkali die Ausgangssubstanz zurückerhalten werden kann. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure erhält man aus dem acetylierten Anil die bekannte Acetylverbindung des 8-Oxy-1,2-chrysenchinons, wodurch bewiesen ist, daß in dem acetylierten Anil die Acetylgruppe sich am Sauerstoff befinden muß.

In dem 8-Oxy-1,2-chrysenchinon kann das Hydroxylwasserstoffatom sehr leicht durch Äthyl, Acetyl oder Benzoyl ersetzt werden, und es entstehen hierbei rotgefärbte, gut krystallisierende Verbindungen, bei denen die relative Stellung des eingeführten Substituenten durch den folgenden sehr leicht stattfindenden Oxydationsverlauf bestimmt ist.

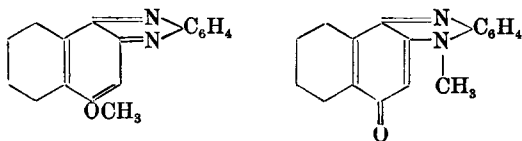


Die auf den beiden ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Äthyl- und Acetylverbindungen des 8-Oxychrysenchinons sind vollständig identisch, wodurch deren ortho-chinoide Struktur festgelegt ist.

Mit ortho-Phenylendiamin kondensiert sich das Oxychrysenchinon sowie dessen Abkömmlinge schnell zu gelb gefärbten substituierten Chrysophenazinen.



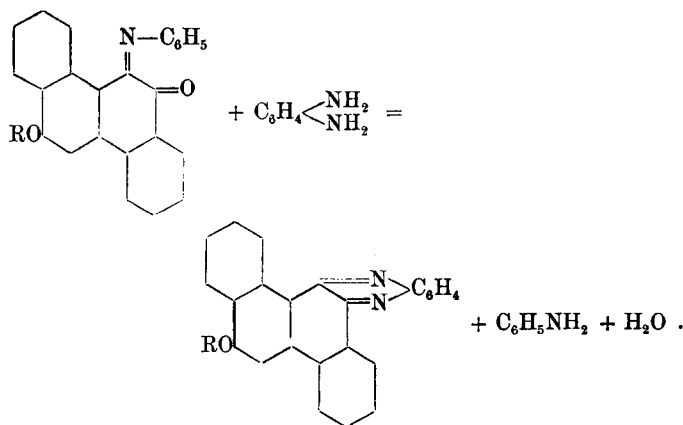
Kehrmann¹⁾ war es gelungen durch Behandeln des 4-Oxy-1,2-naphthophenazins mit Jodmethyl in alkalischer Lösung die beiden möglichen isomeren Formen des methylierten Oxynaphthophenazins zu erhalten.



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2167 (1891).

In den von uns untersuchten Fällen waren die Einwirkungsprodukte von Essigsäureanhydrid auf das Oxy-chrysophenazin einerseits und von Diäthylsulfat oder Benzoylchlorid auf dessen alkalische Lösungen andererseits einheitlich und identisch mit den Kondensationsprodukten aus den entsprechenden substituierten Oxy-chrysenchinonen mit *o*-Phenylendiamin. Die eingeführten Gruppen waren also ausschließlich an das Sauerstoffatom getreten.

Es ist bemerkenswert, wie leicht das oben beschriebene Anil selbst, sowie dessen Acetylverbindung sich mit *ortho*-Phenylendiamin umsetzt und unter Abspaltung von Anilin dieselben substituierten Chrysophenazine liefert, wie das Oxy-chrysenchinon oder dessen Acetylverbindung.

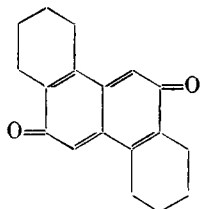


Nach diesen Versuchsergebnissen ist an der *ortho*-chinoiden Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkali, Anilin oder Äthylanilin auf das *amphi*-Chrysenchinon nicht mehr zu zweifeln.

Mit einer eingehenderen Untersuchung der beiden Chrysenchinone sind wir zurzeit noch beschäftigt.

Experimenteller Teil.

Das zu den folgenden Versuchen nötige 2,8-Dioxychrysen wurde stets aus der entsprechenden Diacetylverbindung durch Spalten mit konz. Schwefelsäure nach der in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Methode dargestellt und ohne weitere Reinigung weiter verwendet.

2,8- oder amphi-Chrysenchinon,

Zu einer Suspension von 5 g möglichst fein zerriebenem 2,8-Dioxychrysen in 400 ccm siedendem Eisessig wird eine Aufschlammung von Bleisuperoxyd in Eisessig durch den Rückflußkühler hindurch in kleinen Portionen hinzugefügt. In wenigen Minuten ist das Dioxychrysen verschwunden, und nach dem Filtrieren scheidet sich das amphi-Chrysenchinon aus der rotgelben Lösung sofort in glänzenden, rötlichgelben Nadeln ab. Nach dem vollständigen Erkalten wird der Eisessig von den Krystallen abgesaugt, und die letzteren werden nun nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 288 bis 290° unter vollständiger Zersetzung.

0,1817 g gaben 0,5567 CO₂ und 0,0675 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	83,72	83,56
H	3,87	4,12

In allen organischen Lösungsmitteln, Eisessig und Benzol ausgenommen, ist das Chinon äußerst schwer löslich; beim Verreiben mit Phenylhydrazin wird das letztere sofort unter Stickstoffentwicklung oxydiert, und durch Waschen mit verdünnten Säuren kann das Dioxychrysen zurückerhalten werden. Eine wäßrige, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung wird

beim Schütteln mit der benzolischen Lösung des Chinons sofort durch Jodabscheidung gefärbt. Bleibt das Chinon mit einer konz. wäßrigen Lösung von schwefliger Säure, der etwas Eisessig hinzugefügt ist, in Berührung, so wird es vollständig zu dem entsprechenden Hydrochinon reduziert. Beim Erwärmen des Chinons mit einer konz. Natriumbisulfidlösung verschwinden die gelben Nadeln allmählich, und es scheidet sich eine voluminöse, hellgelbe krystallinische Verbindung ab, die in Wasser mit hellgelber Farbe etwas löslich ist und beim Zersetzen mit Säuren das 2,8-Dioxychrysen liefert.

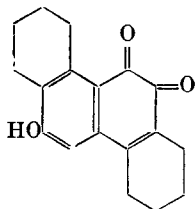
0,1508 g gaben 0,0242 Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		Gef.
Na	5,52	5,20

Mit Hämatoxylin konnte nur eine schwache Rotfärbung, mit einer alkoholischen Guajac-Harzlösung überhaupt keine Reaktion mehr bemerkt werden.

Wird eine heiße alkoholische Suspension des Chinons mit einigen Tropfen wäßrigem Alkali versetzt, so geht das Chinon schnell mit braungelber Farbe in Lösung. Beim Hinzutritt von Luft tritt sofort eine Oxydation ein, und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelblaue Farbe an. Beim Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung fällt das 8-Oxychrysenchinon in rotbraunen Flocken aus, über deren Reinigung weiter unten berichtet wird.

8-Oxy-1,2-chrysenchinon,



Wird eine Suspension von 10 g der Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens in 100 ccm siedendem Alkohol mit wäßriger Natronlauge versetzt, so geht das zuerst entstehende 2,8-Dioxychrysen mit goldgelber Farbe

in Lösung, und an den oberen Teilen des Gefäßes macht sich auch sofort die eintretende Oxydation durch eine intensive Blaufärbung bemerkbar. Zur Vervollständigung der Oxydation wird durch die auf 50—60° erwärmte Lösung ein kräftiger Luftstrom geleitet, wobei zuerst eine dunkelblaue Färbung eintritt, die allmählich unter reichlicher Abscheidung der in fast schwarzen Nadeln krystallisierenden Natriumverbindung wieder verblaßt. Die Natriumverbindung ist in kaltem Wasser etwas mit blauvioletter Farbe löslich; reichlicher löst sie sich dagegen in Alkohol. In fein verriebenem Zustande stellt sich der Körper als ein blauviolett Pulver dar, das zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

0,3860 g gaben 0,0899 Na_2SO_4 .

Ber für $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$		Gef.
Na	7,77	7,54

Zur Gewinnung des Oxychinons ist es nicht nötig, die Natriumverbindung erst zu isolieren, sondern nach beendigter Oxydation wird die alkalische Flüssigkeit sofort angesäuert. Hierbei tritt ein Farbumschlag nach rot ein, und das in Wasser ganz unlösliche Oxychinon scheidet sich sogleich in voluminösen dunkelroten Flocken ab, die auf ein geräumiges Filter gebracht und mit Wasser gut ausgewaschen werden. In allen organischen Lösungsmitteln ist der Körper fast ganz unlöslich, und alle Versuche, das Chinon in den krystallisierten Zustand überzuführen, scheiterten zuerst an diesem Übelstande. Man erreicht jedoch das Ziel sehr leicht, wenn man das Chinon erst in das entsprechende Hydrochinon, das 1,2,8-Trioxychrysen, überführt. Zu diesem Zwecke wird das Filter, auf dem sich der durch Auswaschen von Säure befreite rote Niederschlag befindet, mit einem Glasstabe durchgestoßen und das Chinon mit 50 prozentigem Alkohol in einen Kolben gespült. Auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von Natriumhydrosulfit verschwindet der rote Körper sehr schnell unter Abscheidung des farblosen Hydrochinons, das nun durch Erwärmen und weiteren

Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht werden kann. Die farblose Flüssigkeit wird in flache Schalen filtriert und bei einer Temperatur von 30—40° der Oxydation durch den Luftsauerstoff, die bereits während des Filtrierens einsetzt, überlassen. Hierbei scheidet sich das Chinon in schönen, dunkelroten Nadeln ab, die beim Zerreiben auf einem Uhrglase lebhaften Kupferglanz zeigen. Die Reduktion kann auch durch Zinkstaub und Eisessig herbeigeführt werden, denn auch in dieser Lösung tritt nach dem Filtrieren die gewünschte Oxydation ein, doch ist der Erfolg hierbei nicht so sicher, wie bei der Anwendung von Natriumhydrosulfit. Das auf diese Weise gereinigte 8-Oxy-1,2-chrysenchinon zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen.

0,1045 g gaben 0,3022 CO₂ und 0,0382 H₂O.

0,1222 g „ 0,3534 CO₂ „ 0,0434 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₀ O ₃	Gef.	
C	78,83	78,86	78,87
H	3,65	4,06	3,95

Wird das Oxychinon mit Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt, so geht es mit gelbroter Farbe in Lösung, und nach dem Erkalten scheidet sich die *Monoacetylverbindung* in hellroten Nadeln ab, die aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmelzp. 252°.

0,1078 g gaben 0,2997 CO₂ und 0,0395 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₂ O ₄	Gef.
C	75,95	75,85
H	3,79	4,07

Die sich beim Oxydieren ergebende alkalische blaue Flüssigkeit wird mit der krystallinischen Abscheidung am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt und mit Diäthylsulfat in kleinen Portionen versetzt. Bald tritt eine Rotfärbung ein, und mit dem abwechselnden Zusatz von Diäthylsulfat und Natronlauge wird so lange fortgefahren, bis beim Hinzufügen von Alkali keine Blaufärbung mehr auftritt. Die während der Operation abgeschiedene rote feste *Monoäthylverbindung* ist in Alkohol sehr schwer lös-

lich und liefert, aus Eisessig umkrystallisiert, feine, zu Büscheln gruppierte Nadeln von leuchtend roter Farbe. Schmelzp. 246° .

0,1517 g gaben 0,4402 CO_2 und 0,0678 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gef.
C	79,47	79,13
H	4,63	4,96

Wird die alkalische Lösung des Oxychrysens mit Benzoylchlorid geschüttelt, so scheidet sich unter gleichzeitigem Verschwinden der Blaufärbung die *Monobenzoylverbindung* als fester roter Körper ab, der sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig in feine, gelbrote Nadeln vom Schmelzp. 232° verwandelt.

0,1522 g gaben 0,4420 CO_2 und 0,0546 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gef.
C	79,36	79,22
H	3,70	3,98

Phenylhydrazin wird von dem Oxychinon oder dessen Substitutionsprodukten bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert, ebenso eine schwach angesäuerte Jodkaliumlösung. Auch bei längerem Stehen mit einer konz. wäßrigen Lösung von schwefliger Säure konnten irgendwelche Veränderungen des Oxychinons nicht wahrgenommen werden.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei erwähnt, daß die Versuchsbedingungen bei der Kondensation des Oxychrysenchinons oder dessen Substitutionsprodukten mit o-Phenylendiamin stets die folgenden waren:

Eine heiße gesättigte Eisessiglösung des betreffenden Chinons wurde mit einer konz. alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin versetzt. In allen Fällen verschwand die rote Färbung der Lösung sofort, um einer reingelben Farbe Platz zu machen. Beim Erkalten krystallisierten die Chrysophenazine in feinen, gelben Nadeln aus, die zur Reinigung nochmals aus Eisessig umkrystallisiert wurden.

Das 8-Oxychrysofenazin schmilzt bei 292° und löst sich in verdünntem wäßrigem Alkali nur wenig mit schwach roter Farbe auf, beim Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol jedoch geht es sofort mit leuchtend roter Farbe in Lösung.

0,1415 g gaben 0,4342 CO_2 und 0,0530 H_2O .

0,1002 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ON}_2$	Gef.
C	83,23	83,69
H	4,04	4,16
N	8,09	8,32

Beim Schütteln der alkoholisch-alkalischen Lösung des Oxychrysofenazins mit Benzoylchlorid verschwindet die rote Farbe sehr schnell unter Abscheidung eines gelben festen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig feine Nadeln vom Schmelzp. 270° bildet und sich als identisch erwies mit dem Kondensationsprodukt von o-Phenylendiamin und der Benzoylverbindung des 8-Oxychrysenchinons. Schmelzp. 270° .

I. 0,1452 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 21° und 742 mm Druck.

II. 0,1316 g „ 7,2 ccm „ „ 16° „ 750 mm „ .

	Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.	
		I	II
N	6,22	6,3	6,26

Die Monoäthylverbindung des Oxychrysofenazins wird in genau der gleichen Weise durch Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Diäthylsulfat erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmelzen die gelben Nadeln bei 215° und sind identisch mit dem Produkt, das bei der Kondensation des äthylierten Oxychrysenchinons mit o-Phenylendiamin entsteht. Schmelzp. 215° .

I. 0,1424 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 25° u. 750 mm Druck.

II. 0,1788 g „ 12,4 ccm „ „ 19° „ 744 mm „ .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	Gef.	
		I	II
N	7,48	7,72	7,75

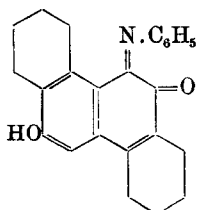
Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wird das Oxychrysofenazin schnell acetyliert, und beim

Erkalten scheiden sich hellgelbe Nadeln ab, die bei 252° schmelzen, und identisch sind mit der Verbindung, die bei der Umsetzung des acetylierten Oxychrysenchinons mit o-Phenylendiamin entsteht.

I.	0,0942 g	gaben 6,2 ccm	Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.
II.	0,1174 g	„ 7,8 ccm	„ „ „ 16° „ 752 mm „ .
		Ber. für	Gef.
		$C_{26}H_{16}O_2N_2$	I II
N		7,21	7,51 7,63

Einwirkung

von Anilin und Äthylanilin auf das 2,8-Chrysenchinon.
8-Oxychrysenchinonmonanil,



2 g 2,8-Chrysenchinon werden in 50 ccm siedendem Alkohol suspendiert und mit 2 ccm frisch destilliertem Anilin versetzt. Sofort tritt eine violette Färbung ein, die sich schnell zu dunkelblau vertieft. Nach wenigen Minuten sind die gelben Nadeln des Chinons verschwunden, und die Lösung wird nun in eine flache Schale gegossen und der Oxydation durch den Luftsauerstoff überlassen. Hierbei scheiden sich dunkel blauviolette Krystalle mit starkem Oberflächenglanz reichlich ab, die aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert werden und nun bei 230° schmelzen, wobei sich jedoch von 220° ab bereits eine Zersetzung bemerkbar macht.

0,1027 g	gaben 0,3104 g CO ₂ und 0,0420 g H ₂ O.	
0,1014 g	„ 3,6 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.	
	Ber. für C ₂₄ H ₁₅ O ₂ N	Gef.
C	82,52	82,43
H	4,29	4,54
N	4,01	4,05

Das 2,8-Chrysenchinon wird in genau der gleichen Weise mit frisch destilliertem Äthylanilin in Reaktion gebracht, wobei die gleichen Erscheinungen auftreten wie bei dem vorhergehenden Versuch. Beim Erkalten scheiden sich auch hier die prachtvoll glänzenden, dunkelblauvioletten Krystalle ab, die bei 220° anfangen, sich zu zersetzen, um bei 230° zu schmelzen.

0,1349 g gaben 0,4080 CO₂ und 0,0584 H₂O.
 0,1342 g „ 4,4 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₅ O ₂ N	Gef.
C	82,52	82,48
H	4,29	4,81
N	4,01	3,73

Bei allen Versuchen erwiesen sich die beiden Verbindungen als identisch. In wäßrigem Alkali lösen sie sich nur schwer mit schwach violetter Farbe auf, bei Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol jedoch gehen sie sofort mit dunkelblauer Farbe in Lösung. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder alkoholischem Alkali wird der Anilinrest bereits bei einer Temperatur von 50—60° abgespalten, unter Bildung des bekannten 8-Oxychrysenchinons. Beim Versetzen einer heißen Eisessiglösung des Anils mit o-Phenylendiamin verschwindet die Blaufärbung sehr schnell, und die Lösung nimmt die bekannte rein gelbe Farbe an. Beim Erkalten scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab, die bei 292° schmelzen und identisch sind mit 8-Oxychrysophenazin.

Beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid löst sich das Anil zuerst mit blauer Farbe auf; nach kurzem Kochen jedoch nimmt die Lösung eine braunrote Farbe an, und beim Erkalten scheidet sich die Monoacetylverbindung in hellbraunen, feinen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 215° schmelzen.

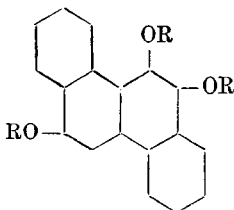
0,1856 g gaben 5,5 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

	Ber. für C ₂₆ H ₁₇ O ₂ N	Gef.
N	3,32	3,39

Bei sehr vorsichtigem Erwärmen mit verdünntem Alkali und sofortigem Ansäuern kann das blaue Anil zurückerhalten werden. Ebenso bildet sich bei schwachem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, der einige Tropfen Eisessig beigemischt sind, unter Abspaltung von Anilin die bei 252° schmelzende Acetylverbindung des Oxychrysenchinons. Bei stärkerer Einwirkung dieser Reagenzien erhält man jedoch das Oxychrysenchinon selbst.

Wird eine siedende Eisessiglösung der Monoacetylverbindung des Oxychrysenmonanils mit einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin versetzt, so tritt nach ganz kurzer Zeit die gelbe Farbe der Chryso-phenazine auf, und beim Erkalten scheidet sich die bei 252° schmelzende Acetylverbindung des 8-Oxychryso-phenazins ab.

Triacetylverbindung und Triäthyläther des 1,2,8-Trioxychrysens,



Zur Darstellung der *Triacetylverbindung* geht man am besten von der leicht zu gewinnenden Monoacetylverbindung aus und löst diese in der doppelten der zur Lösung hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid. Während die Lösung am Rückflußkühler im Sieden erhalten wird, trägt man Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Bald tritt eine vollständige Entfärbung ein, und nun wird die der angewandten Menge Acetylverbindung ungefähr gleiche Menge wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt und noch 20 Minuten gekocht. Beim Eintragen der erkalteten Lösung in Wasser scheidet sich eine gelblich gefärbte Krystallmasse ab, die nach zweimaligem Um-

krystallisieren aus Eisessig oder Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzp. 195° bildet. Es ist ratsam, die Krystalle durch Abkühlen der Lösung und durch Reiben mit dem Glasstabe schnell zur Abscheidung zu bringen.

0,1339 g gaben 0,3498 CO_2 und 0,0586 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gef.
C	71,64	71,25
H	4,48	4,86

Um den *Triäthyläther* zu gewinnen, wird die wäßrig-alkoholische Suspension der blauen Natriumverbindung des Oxychrysenchinons mit verdünnter Natronlauge, in der etwas Natriumhydrosulfit gelöst ist, versetzt. Sofort tritt Lösung der Natriumverbindung und ein Farbumschlag nach dunkelgelb ein. Zu der am Rückflußkühler siedenden Lösung wird nun Diäthylsulfat in kleinen Anteilen so lange hinzugefügt, bis das Reaktionsgemisch nur noch schwach hellgelb erscheint. Beim Erkalten scheidet sich eine hellgelb gefärbte Krystallmasse ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin sie in der Wärme sehr leicht löslich ist, farblose Krystalle liefert. Schmelzp. 142° . Die Lösungen fluorescieren stark blau.

0,1322 g gaben 0,3866 CO_2 und 0,0798 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$	Gef.
C	80,00	79,75
H	6,66	6,70

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Anilin und Äthylanilin auf das amphi-Chrysenchinon das gleiche amphi-substituierte o-Chrysenchinonanil entsteht, ließ erwarten, daß sich aus o-Naphthochinon und Äthylanilin das bekannte 2-Oxy-p-naphthochinonanil bilden würde, das man bei der Einwirkung von Anilin auf das o-Naphthochinon erhält.¹⁾

¹⁾ Liebermann und Jacobson, diese Annalen **211**, 80 (1882).

Der Versuch hat auch in diesem Sinne entschieden.

2 g o-Naphthochinon werden mit 8 ccm Alkohol übergossen und auf 50—60° erwärmt; alsdann wird eine Lösung von 2 ccm Äthylanilin in 3 ccm Alkohol hinzugegeben, wobei das o-Naphthochinon sofort mit dunkelroter Farbe in Lösung geht. Nach einmaligem kurzem Aufkochen wird die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale gegossen und sich selbst einige Zeit überlassen. Hierbei scheiden sich rotbraune Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig die bekannten roten, grünglänzenden Nadeln liefern. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verflüssigen sich dieselben bei 252—255° unter vorheriger Dunkelfärbung. Eine direkte Vergleichung dieses Präparates mit einem aus o-Naphthochinon und Anilin erhaltenen ergab keinerlei Unterschiede.

0,1192 g gaben 0,3370 CO₂ und 0,0474 H₂O.

0,1212 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N	Gef.
C	77,10	77,10
H	4,41	4,41
N	5,62	5,65

Die Ausbeute ist bei Anwendung von Äthylanilin nicht so gut, wie bei Anwendung von Anilin.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

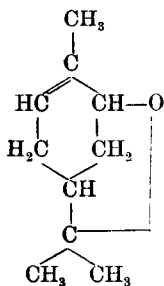
[Abhandlung CVII.]

(Eingelaufen am 27. Juli 1911.)

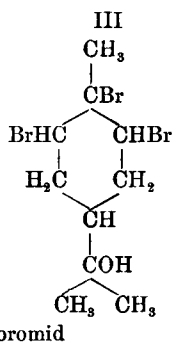
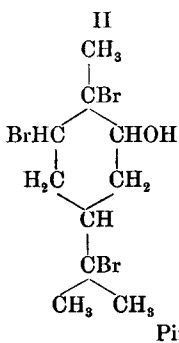
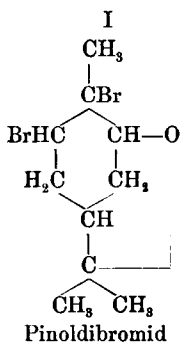
Über die Konstitution und Synthese von Pinolon und Dihydropinolon (Acetyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentan).

Zu den merkwürdigsten Umformungen, denen man in der Terpenchemie begegnet ist, gehört die Umwandlung des *Pinols* $C_{10}H_{16}O$ in das isomere *Pinolon* durch das Pinoltribromid hindurch.

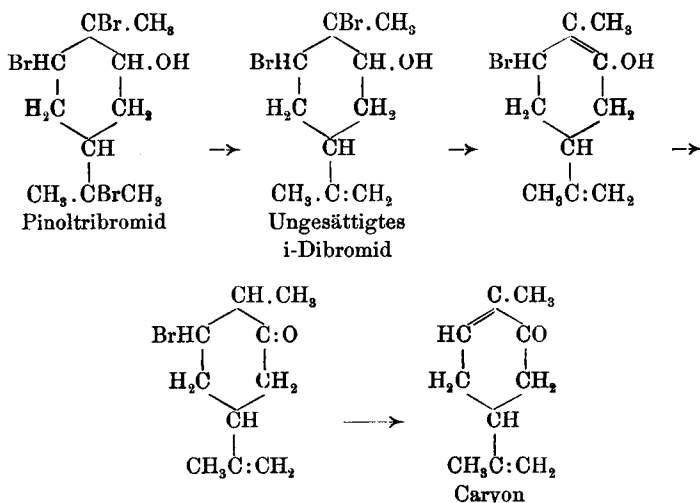
Das Pinol ist ein ungesättigtes Oxyd:



Seinem Additionsprodukt mit Brom, dem *Pinol-dibromid*, kann nur die Formel I zukommen, da es bei der Reduktion in Pinol zurückgeht. Aus diesem Dibromid entsteht durch Addition von Bromwasserstoff das *Pinoltribromid*, für das wiederum nur die beiden Formeln II oder III in Betracht kommen können:



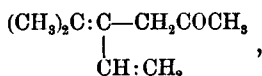
Der Formel II mußte für das Tribromid von vornherein der Vorzug gegeben werden, wegen der Überführbarkeit des Tribromids in *Carvon* durch Alkali. Den Vorgang habe ich schon 1899 durch die folgenden Formelbilder verdeutlicht.¹⁾



Dasselbe Pinoltribromid (II) liefert nun aber bei der Reduktion in Eisessiglösung mit Zink als *Hauptprodukt* ein wie Amylacetat riechendes *ungesättigtes Keton* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, das ich *Pinolon* genannt habe.

¹⁾ Diese Annalen 306, 274 (1899).

Die Entstehung eines Ketons von solchen Eigenschaften aus dem Pinoltribromid war zur Zeit der Entdeckung der Reaktion schwer verständlich. Indem sie sich wohl wesentlich durch den dem Methylheptonen ähnlichen Geruch der Verbindung leiten ließen, stellten Tiemann und Semmler¹⁾ für das Keton die Formel auf:



wobei sie von der Annahme ausgingen, daß die Ketonbildung in Folge von Ringsprengung zustande käme. Ich wies dagegen nach, daß das Pinolon ein Ringketon sein müsse, da es nur *eine* Äthylenbindung besitzt.²⁾

Das erste Licht fiel auf den Vorgang, der sich beim Übergang von Pinoltribromid in Pinolon abspielt, als der Reaktionsmechanismus aufgeklärt wurde, der zur Bildung der *Pulegensäure* aus *Pulegondibromid* führt³⁾, wobei es sich, unter intermediärer Ringsprengung, um den Übergang eines 6-Ringsystems in ein 5-Ringsystem handelt. Ferner stellte es sich gelegentlich der systematischen Untersuchung und Synthese extracyclischer Ketone heraus⁴⁾, daß diesen bisweilen ein dem Amylacetat ähnlicher Geruch zukommt, und endlich hat man in den letzten Jahren Beobachtungen über Isomerisationen bestimmter Art bei cyclischen Verbindungen gemacht, die die vorliegenden Verhältnisse noch klarer erscheinen lassen.

Im folgenden wird auf exaktem experimentellem Wege der Beweis geführt werden, daß das Pinolon ein *Acetylcycloisopropylpenten* vorstellt.

Welcher Art die Übergänge sind, die von dem hexacyclischen Oxyd, dem Pinol, zu dem extracyclischen Fünfring-Keton führen, soll durch die folgende theoretische Betrachtung vorweg kurz erläutert und zugleich

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2136 (1895).

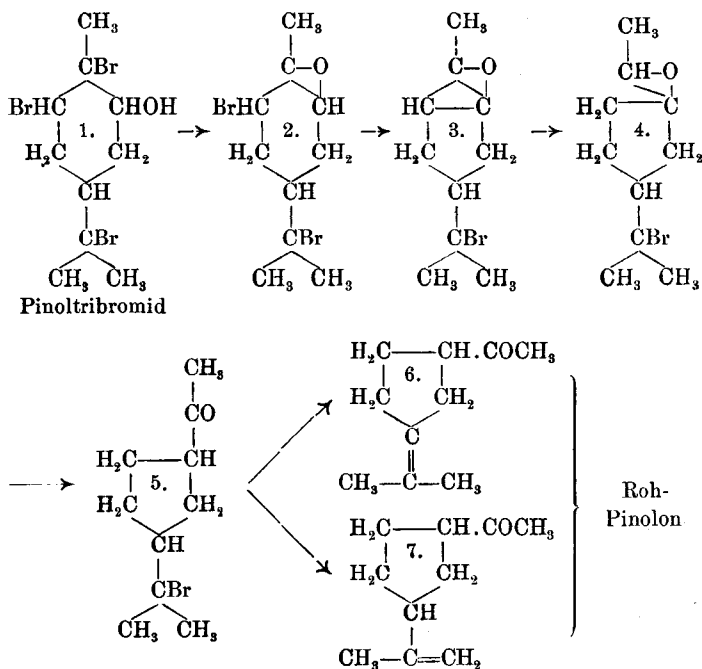
²⁾ Diese Annalen 306, 276 (1899).

³⁾ Diese Annalen 327, 147 (1903).

⁴⁾ Diese Annalen 360, 39 ff. (1908); 365, 261 (1909).

der Weg, der bei der experimentellen Arbeit eingeschlagen ist, gekennzeichnet werden.

Der Übergang von Pinoltribromid in Pinolon erfolgt in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Zink, d. h. es sind die Bedingungen gegeben, einerseits zur Aufnahme von Wasserstoff, andererseits zum Austritt von Bromwasserstoff, wobei es ganz dahingestellt bleiben kann, ob der Bromwasserstoffaustritt direkt erfolgt, oder nach vorherigem Austausch von Brom gegen OH bzw. gegen O.COCH_3 . Der Effekt der sich abspielenden Reaktion tritt ganz klar in die Erscheinung, wenn man einen Blick auf die folgenden Formelbilder wirft, die den Übergang, von dem die Rede ist, erläutern sollen:

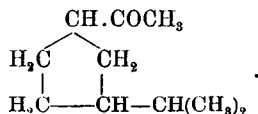


Man sieht, daß bei der Reduktion der als intermediär entstehendes Produkt angenommenen Verbindung 3 ein *Glycid* (4) entstehen muß. Nun hat aber G. Darzens neuerdings in einer ganzen Reihe von Fällen nachgewiesen,

daß ganz analog gebaute Verbindungen sich leicht in Ketone umlagern¹⁾, und damit erscheint der Übergang von Verbindung 4 in 5 als ganz selbstverständlich. Aus 5 endlich kann nach zwei Richtungen Brom als Bromwasserstoff austreten, damit das ungesättigte Pinolon entsteht. In der Tat hat sich herausgestellt, daß das Roh-Pinolon nicht ganz einheitlich ist, sondern daß das als Reduktionsprodukt des Pinoltribromids gewinnbare Keton ein Gemenge vorstellt, worauf auch schon frühere, auf den Schmelzpunkt des Semicarbazons bezügliche Beobachtungen hinweisen.²⁾

Experimentell ist die Lösung des vorliegenden Problems auf folgendem Wege gelungen:

Pinolon wurde nach dem Paalschen Verfahren reduziert. Dabei entstand ein einheitliches gesättigtes Keton und zwar *Acetyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentan* (= Dihydropinolon).

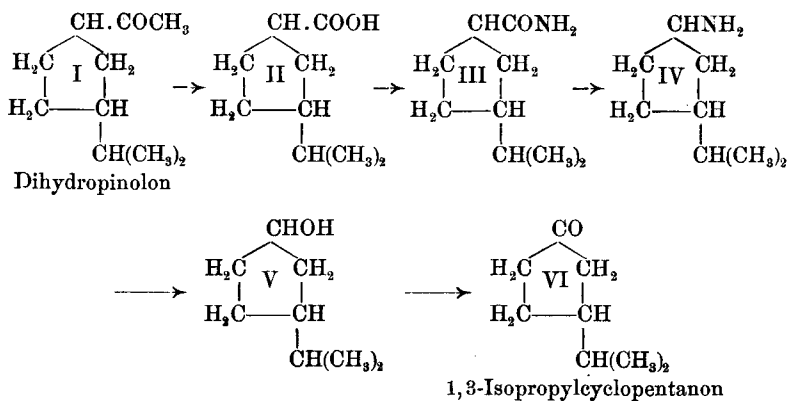


Der Konstitutionsbeweis für diese Verbindung wurde so geführt, daß man das Acetyl durch Hypobromit zu Carboxyl abbaute, aus der entstandenen Carbonsäure das *Amid* bereitete, dieses nach Hofmann in die kohlenstoffärmere *Base* überführte, diese in den zugehörigen *Alkohol*, den Alkohol durch Oxydation in ein *Keton*.

Die in der nächstfolgenden Abhandlung mitgeteilten Versuche ermöglichten es nun, das so erhaltene Keton direkt mit *1,3-Isopropylcyclopentanon* zu vergleichen und die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen außer Zweifel zu setzen. Folgende Formeln geben den Vorgang wieder:

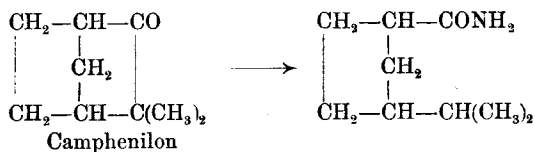
¹⁾ Zentralbl. 1906, I, 1423; 1907, II, 332. Man vergleiche auch die Studien von H. Meerwein u. W. Unkel über Pinakolinumlagerung cyclischer Verbindungen. Diese Annalen 376, 152 (1910).

²⁾ Diese Annalen 306, 275 (1899).



Der Abbau des *Dihydropinolons* bis zum *1,3-Isopropylpentanon* wäre zum vollgültigen Konstitutionsbeweis für die Verbindung übrigens nicht einmal notwendig gewesen.

Die *1,3-Isopropylcyclopentancarbonsäure* (II) und deren bei 167—168° schmelzendes *Amid* (III), welche als erste Umformungsprodukte aus *Dihydropinolon* dargestellt wurden, sind nämlich schon bekannt. Semmler¹⁾ erhielt dies *Amid* bei der Aufspaltung des *Camphenilons* mit Natriumamid und hat es unter dem Namen *Dihydrocamphoceansäureamid* (b) beschrieben. L. Bouveault und G. Blanc²⁾ haben auf ähnlichem Wege, wie er von mir für das Säureamid aus *Dihydropinolon* eingeschlagen wurde, den Nachweis geführt, daß das aus *Camphenilon* gewinnbare *Amid* sich von der *1,3-Isopropylcyclopentancarbonsäure* ableitet.



Ein direkter Vergleich des aus *Dihydropinolon* einer-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2581 (1906).

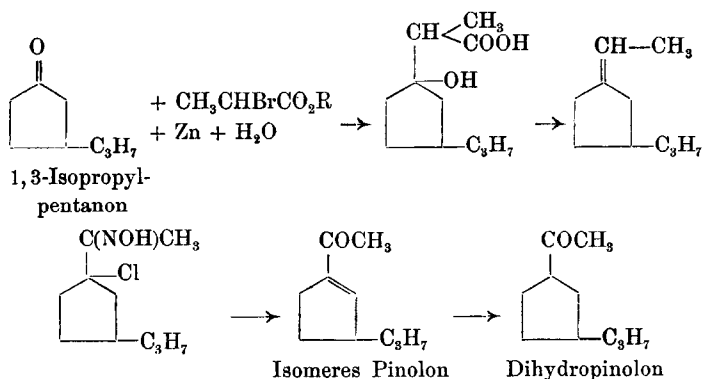
²⁾ Zentralbl. **1908**, I, 1271.

seits, aus Camphenilon andererseits dargestellten Säureamids sprach für die chemische Identität beider.

Damit ist zugleich der Nachweis geführt, daß man das *Pinol* nicht nur in α -*Terpineol* und in *Carvon*, sondern ebenso leicht auch in *Isopropylcyclopentanon*, also in ein Abbauprodukt des Camphers (durch das Camphenilon hindurch) überführen kann.

Der Konstitutionsbeweis für das Pinolon bzw. Dihydropinolon ist schließlich durch eine *Synthese* vervollständigt.

Als Ausgangsmaterial diente aus Tanacetophoron dargestelltes *1,3-Isopropylcyclopentanon*¹⁾, in dem, auf Grund der von mir ausgearbeiteten Reaktionsfolge²⁾ mit Hilfe des Brompropionsäureesters das Carbonyl zu CHCOCH_3 abgewandelt wurde. Die folgenden Formelbilder verdeutlichen den Verlauf des synthetischen Vorgangs:



Experimenteller Teil.

Das auf dem früher ausführlich beschriebenen Wege³⁾ durch Reduktion von Pinoltribromid erhältliche Rohpinolon enthält immer etwas Kohlenwasserstoff und etwas durch weitergehende Reduktion entstandenes Pinolol.

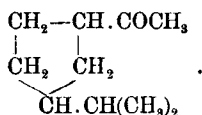
¹⁾ Die folgende Abhandlung und diese Annalen **381**, 84 (1911).

²⁾ Diese Annalen **360**, 26 (1908); **365**, 255, 269, 272 (1909).

³⁾ Diese Annalen **281**, 155 (1894); **306**, 275 (1899); Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2710 (1895).

Von diesen Nebenprodukten kann das Keton durch Abwandlung in das Semicarbazon leicht befreit werden. Für das Semicarbazon ist früher der Schmelzpunkt zu 158° angegeben worden, und so wird man ihn für das einmal umkrystallisierte Produkt auch gewöhnlich finden. Bei genügend häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol gelingt es aber, die Verbindung in höher und in niedriger schmelzende Anteile zu zerlegen. Erstere erhält man schließlich in durchsichtigen Krystallplatten vom Schmelzpunkt 173°. Auch das aus den reinsten Semicarbazonanteilen regenerierte Pinolon zeigt keinen ganz einheitlichen Siedepunkt, was mit der großen Empfindlichkeit des Ketons, namentlich auch gegen alkalische Trockenmittel, zusammenhängt. In Berührung z. B. mit Pottasche färbt sich das ursprünglich hellgelb gefärbte Präparat schnell dunkel. Für die weitere Verarbeitung ist es aber ganz überflüssig die langwierige und mit großen Verlusten verbundene fraktionierte Krystallisation des Semicarbazons durchzuführen. Es genügt das trockne Rohsemicarbazon zu zerlegen und das frisch mit Wasserdampf destillierte Rohpinolon sogleich der Reduktion zu unterwerfen. Nach dem eingangs Erörterten ist es nämlich klar, daß die durch Lage der Doppelbindung unterschiedenen isomeren Pinolone dasselbe Reduktionsprodukt liefern müssen.

Dihydropinolon = 1,3-Acetylisopropylcyclopentanon, $C_{10}H_{18}O$.



Frisch mit Wasserdampf destilliertes Pinolon läßt sich ohne Verwendung eines Lösungsmittels schnell und vollständig nach Paal reduzieren. Ein quantitativ durchgeführter Versuch lehrte, daß 1 Mol. Pinolon $C_{10}H_{16}O$ nur zwei Wasserstoffatome aufnimmt, um in $C_{10}H_{18}O$ überzugehen, daß es also nur *eine* Äthylenbindung enthält, wie früher schon auf optischem Wege ermittelt worden

war (siehe oben). Ich möchte an dieser Stelle noch besonders hervorheben, daß das Paalsche Verfahren überhaupt ein sehr bequemes Mittel abgibt, um auf *rein chemischem Wege* die Anzahl der in einem Molekül enthaltenen Äthylenbindungen zu bestimmen und die *physikalische* refraktometrische Methode für diesen Zweck dann nur noch zur Kontrolle herangezogen zu werden braucht. Diese chemische Methode des Nachweises von Äthylenbindungen ist der physikalischen in vielen Fällen sogar insofern überlegen, als sie sich ebenso bequem bei hochschmelzenden, festen, wie bei den flüssigen Verbindungen in Anwendung bringen läßt.

Dihydropinolon, das durch Schütteln mit verdünnter Permanganatlösung von den letzten Spuren ungesättigter Verbindungen befreit worden war, wurde durch das Semicarbazon hindurch (siehe unten) weiter gereinigt.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 211° , $d_{21} = 0,8885$, $n_D = 1,4466$ bei 21° ; für ein Präparat von anderer Darstellung her wurde gefunden: $d_{21} = 0,8880$, $n_D = 1,4476$ bei 21° .

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.	
M	46,22	46,57	46,39
I. 0,2540 g gaben 0,7252 CO_2 und 0,2690 H_2O .			
II. 0,1924 g „ 0,5490 CO_2 „ 0,2015 H_2O .			
	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.	
		I	II
C	77,86	77,86	77,82
H	11,77	11,87	11,72

Das, beiläufig mit Menthon isomere, Dihydropinolon riecht ganz wie Amylacetat.

Im Gegensatz zu dem gelb gefärbten Pinolon ist es *farblos*. Diesen charakteristischen Unterschied zwischen ungesättigten und gesättigten Ketonen trifft man bekanntlich häufig an.¹⁾ So sind z. B. Methylheptenon, Thujaketon, Eucarvon deutlich gelb gefärbte Verbin-

¹⁾ Vgl. Wallach, Terpene und Campher, S. 169ff.

dungen, die zugehörigen gesättigten Ketone sind ganz farblos.

Wird Dihydropinolon mit einer warmen essigsauren Semicarbazidlösung in Berührung gebracht, so erstarrt es fast augenblicklich unter Bildung eines Semicarbazons, das sich aus heißem Methylalkohol gut umkrystallisieren läßt (auf 1 g Semicarbazon nimmt man etwa 6 ccm Methylalkohol).

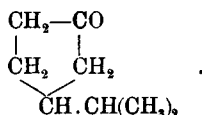
Das *Semicarbazon* schmilzt bei mäßig schnellem Erhitzen bei 164—165°.

I. 0,2327 g gaben 0,5323 CO₂ und 0,2090 H₂O.

II. 0,2009 g „ 0,4612 CO₂ „ 0,1804 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₁ ON ₃	Gef.	
		I	II
C	62,50	62,38	62,60
H	10,02	10,05	10,04

Abbau des Dihydropinolons zu β-Isopropylcyclopentanon,



17 g reines Dihydropinolon wurden in Hypobromitlauge eingetragen, die durch langsames Zutropfen von 17,5 ccm Brom zu einer stark abgekühlten Lösung von 40 g Ätznatron in 670 g Wasser frisch hergestellt war. Nach 3—4 stündigem Schütteln ist die Reaktion beendet. Nun wurde das ausgeschiedene Bromoform (bzw. Tetrabrommethan) und Spuren nicht veränderten Ketons durch Wasserdampf abgeblasen, der erkaltete Rückstand mit Schwefelsäure (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) angesäuert und ausgeäthert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging die erhaltene Säure unter 16 mm in der Hauptmenge zwischen 153—156° als farbloses Öl über.

Analyse des Silbersalzes:

0,2123 g gaben 0,3154 CO₂ und 0,1057 H₂O.

0,1234 g „ 0,0503 Ag.

	Ber. für $C_9H_{15}O_2Ag$	Gef.	
C	41,08	40,92	—
H	5,75	5,57	—
Ag	41,03	—	40,76

Um die Säure in das *Amid* zu verwandeln, wurde sie mit überschüssigem Phosphortrichlorid zunächst im Wasserbad und — da die Einwirkung nur langsam vor sich zu gehen schien — schließlich auf freier Flamme erwärmt. Überschüssiges Phosphortrichlorid wurde sodann durch Destillation aus dem Wasserbad entfernt und das zurückbleibende Säurechlorid von der entstandenen sirupösen phosphorigen Säure abgegossen, in trockenem Äther gelöst und in die gut abgekühlte Lösung trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Mit dem sich alsbald ausscheidenden Salmiak wird auch von dem in Äther nicht leicht löslichen Säureamid ausgeschieden. Man läßt daher am besten nach beendeter Umsetzung den Äther verdunsten, wäscht den Salmiak mit Wasser fort, sammelt das Säureamid auf einem Filter und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol um. Der Schmelzpunkt des in atlasglänzenden Blättern erhaltenen Amids lag bei 164—165°.

0,1775 g gaben 0,4514 CO_2 und 0,1810 H_2O .

	Ber. für $C_9H_{17}ON$	Gef.
C	69,60	69,36
H	11,04	11,41

Dasselbe Amid wurde durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Säure bis gegen 200° dargestellt. Das etwas dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, dann zur vollkommenen Entfernung der gefärbten Anteile im Vakuum destilliert und schließlich nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt auch dieses Präparates lag bei 164—165°.

Um dieses Amid mit dem von Semmler aus *Camphenilon* gewonnenen (siehe oben) vergleichen zu können, wurde ein Präparat von Camphenilon, das als Nebenprodukt bei der Oxydation von Camphen mit Permanganat

erhalten worden war, mit Natriumamid umgesetzt. Die erhaltene Verbindung war in bezug auf äußeres Ansehen, Löslichkeit usw. von den eben beschriebenen Präparaten nicht zu unterscheiden. Nur der Schmelzpunkt lag um 3° höher, nämlich bei 167—168°. Eine Mischprobe der Amide verschiedener Herkunft zeigte aber *keine* Schmelzpunktserniedrigung, sondern schmolz zwischen 164—167°. Man wird deshalb die Verbindungen als chemisch identisch ansehen und die geringe Schmelzpunktsdifferenz auf andere Ursachen als auf chemische Verschiedenheit zurückführen dürfen.

Das bei 164—165° schmelzende Säureamid (aus Dihydropinolon) wurde nun durch Behandlung mit Brom und Kalilauge in die zugehörige um ein Kohlenstoffatom ärmere Base übergeführt, diese durch Umsetzung mit salpetriger Säure in den Alkohol verwandelt, und letzterer mit Chromsäure oxydiert.

Das erhaltene Keton zeigte alle Eigenschaften des *1,3-Isopropylcyclopentanons*. Das Semicarbazon schmolz bei 192—193°, die *Dibenzylidenverbindung* bei 133—134°. Mischproben der beiden letzteren Substanzen mit den entsprechenden, gleichschmelzenden, aus 1,3-Isopropylcyclopentanon dargestellten wiesen keine Schmelzpunktsdepression auf, so daß an der Identität der Verbindungen verschiedenen Ursprungs kein Zweifel bestehen kann.

Synthese des Dihydropinolons aus 1,3-Isopropylpentanon.

1,3-Isopropylcyclopentanon wurde in Benzollösung mit Brompropionsäureester und Zink in bekannter Weise in Umsetzung gebracht. Von dem mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelten Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen das Benzol durch Destillation entfernt und der rückständige Oxyester mit dem doppelten Volum Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht, das überschüssige Anhydrid durch Destillation im Vakuum entfernt und der Rückstand mit alkoholischem Alkali verseift. Die alkoholische Lösung wurde durch Destillation mit Wasser-

dampf vom Alkohol und neutralen Produkten¹⁾ befreit, angesäuert und ausgeäthert. Die nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhaltene Säure hatte keine Neigung zum Erstarren.

Die Analyse des Silbersalzes zeigte an, daß neben ungesättigter Säure in dem Produkt auch noch reichlich Oxsäure enthalten war. Da deren Anwesenheit erfahrungsgemäß²⁾ die weitere Verarbeitung nicht hindert, so wurde das Präparat durch langsame, trockne Destillation im Wasserstoffstrom zersetzt. Der überdestillierte, angenehm riechende Kohlenwasserstoff wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Wasserdampf abgeblasen, über Natrium getrocknet und rektifiziert.

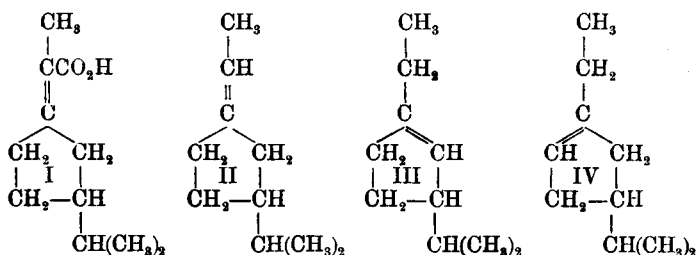
Siedep. 172—174°, $d_{20} = 0,809$, $n_D = 1,4506$ bei 20°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}F$	Gef.
M	45,63	45,89

0,1806 g gaben 0,5724 CO_2 und 0,2164 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,44
H	13,13	13,40

Bei der Destillation der ungesättigten Säure (I) hat



man, im Hinblick auf die bisher gesammelten Erfahrungen, mit der Möglichkeit der Bildung der drei Kohlenwasserstoffe II, III, IV zu rechnen. Daß hauptsächlich II ent-

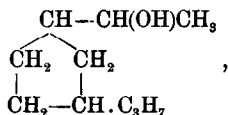
¹⁾ In das Destillat ging eine kleine Menge eines im Kühlrohr und in der Vorlage erstarrenden Öls, das noch nicht untersucht ist. Wahrscheinlich liegt ein Lacton vor.

²⁾ Diese Annalen 368, 2 (1909).

standen ist, zeigt der erhöhte Wert für die gefundene Molekularrefraktion¹⁾ und das gleich zu besprechende Verhalten.

Der synthetische Kohlenwasserstoff konnte nun auch mit einem direkt aus dem Dihydropinolon gewinnbaren verglichen werden.

Hr. C. Ottmers hat auf meine Veranlassung Dihydropinolon reduziert. Das entstehende *Dihydropinolol*,



hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 215—216°, $d_{19} = 0,8920$, $n_D = 1,4569$ bei 19°.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$	Gef.
M	47,55	47,62

0,1563 g gaben 0,4384 CO_2 und 0,1811 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	Gef.
C	76,8	76,5
H	12,9	12,9

Das angenehm riechende Dihydropinolol wurde, zwecks Wasserabspaltung, mit Chlorzink erwärmt. Die Reaktion verläuft leicht und glatt. Der gewonnene, in üblicher Weise gereinigte, über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 171—174°, $d_{22} = 0,812$, $n_D = 1,4515$, $M = 45,80$.

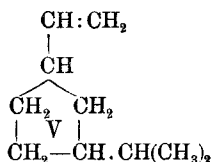
0,1048 g gaben 0,3330 CO_2 und 0,1241 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	Gef.
C	86,87	86,66
H	13,13	13,25

Dieser Kohlenwasserstoff weist die größte Ähnlichkeit mit dem auf synthetischem Wege bereiteten auf. Außer der Modifikation II wird er aber als Gemengteil

¹⁾ Wallach, Terpene und Campher, S. 166.

auch den Kohlenwasserstoff V enthalten können. Eine



eingehendere Untersuchung darüber steht noch aus.

Der synthetische Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ aus 1,3-Isopropylcyclopentanon liefert in Eisessiglösung in Berührung mit Nitrosylchlorid eine tiefblaue Verbindung, die aber nicht zum Erstarren zu bringen war. Mit Wasser wurde sie aus der essigsauen Lösung als dickes Öl gefällt. Dies Öl wurde in Eisessig gelöst und mit Natriumacetat gekocht, darauf unverändert noch vorhandener Kohlenwasserstoff durch kurze Behandlung mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand sodann mit Schwefelsäure angesäuert, um das vorhandene ungesättigte Oxim zu zerlegen, weiter mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der vom Äther befreite ätherische Auszug mit Semicarbazidlösung und etwas Alkohol stehen gelassen. Es schied sich nach mehrstündigem Stehen ein Semicarbazon aus, das mit Hilfe von Ligroin von anhaftenden öligen Bestandteilen befreit werden konnte. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz es $182\text{--}184^\circ$.

Aus diesem Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (ein Volum Säure: $4\text{H}_2\text{O}$) das Keton regeneriert und mit Wasserdampf abgeblasen. Es wurde ein gelblich gefärbtes Öl von nicht unangenehmem, aber vom Pinolon abweichenden Geruch erhalten. Das erklärt sich selbstverständlich daraus, daß das synthetisch erhaltene Keton bei sonst gleichem Bau die Äthylensbindung an anderer Stelle trägt als das Pinolon aus Pinoltribromid (siehe Einleitung).

Nun wurde das neue Keton nach Paal reduziert. Es resultierte ein *gesättigtes*, farbloses Produkt, das genau wie Dihydropinolon roch und sofort an Semicarbazid ging. Das *Semicarbazon* schmolz nach dem Umkrystalli-

sieren bei 164—165°, also genau wie *Dihydropinolonsemicarbazon* und gab, mit einer Probe des letzteren gemischt, keine Schmelzpunktsdepression. Die Identität der auf ganz verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen ist damit außer Zweifel gestellt und der Beweis für die Konstitution des Dihydropinolons einwandfrei geführt.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. W. Volk danke ich für seine ebenso fleißige wie geschickte Hilfe bei der Ausführung der vorstehend mitgeteilten Versuche.

Untersuchungen über das Dimethylpyron;

von *Adolf Baeyer* und *Jean Piccard*.

[Erste Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 30. Juli 1911.)

Inhaltsübersicht.

Erster Abschnitt. Die Reduktion des Dimethylpyrons.

Zweiter Abschnitt. Einwirkung der Grignardschen Lösung auf Dimethylpyron.

Theoretisches.

Experimentelles.

Erstes Kapitel. Oxoniumperchlorate.

Zweites Kapitel. Pyridinderivate aus den Perchloraten der Pyroxoniumverbindungen.

Drittes Kapitel. Ungesättigte 1,5-Diketone.

Viertes Kapitel. Gesättigte 1,5-Diketone.

Erster Abschnitt. Die Reduktion des Dimethylpyrons.

Der Entdecker des Dimethylpyrons, Feist,¹⁾ sagt über die Reduktion desselben: „Zinkstaub und Eisessig

¹⁾ Diese Annalen 257, 273 (1890).

sind ohne Einwirkung auf die Substanz.“ Collie¹⁾ verallgemeinert dies 14 Jahre später durch den Satz: „Dimethylpyron kann nicht durch gewöhnliche Reduktionsmittel reduziert werden.“ Diese Behauptung ist auffallend, da in der Zwischenzeit 1893²⁾ das Xanthon mit Zinkstaub und Alkali, 1895 mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure³⁾ reduziert worden ist. In der Tat beruht sie auch auf einem Irrtum, da Dimethylpyron in Eisessiglösung auf Zusatz von etwas Salzsäure durch Zinkstaub sehr leicht reduziert wird, wie man an dem Auftreten einer violetten Färbung erkennen kann. Collies Versehen läßt sich vielleicht dadurch entschuldigen, daß diese violette Farbe nur bei gewissen Verhältnissen der in Anwendung kommenden Substanzen in Erscheinung tritt. Sehr auffallend ist dabei, daß Magnesiumpulver sich hierbei ganz anders verhält, als Zinkstaub, indem ersteres die Violettfärbung unter allen Umständen hervorruft, wenn man es in eine angesäuerte Lösung des Dimethylpyrons einträgt, und zwar in so intensiver Weise, daß man diese Reaktion zum Nachweis minimaler Mengen von Dimethylpyron verwenden kann. Was die Natur dieser violetten Substanz betrifft, so ist sie wahrscheinlich ein pinakonähnliches Gebilde, wie das von Werner⁴⁾ durch Reduktion des Xanthon hergestellte Zwischenprodukt zwischen Xanthon und Dixanthylen (besser Dixanthen). Wir haben auch ein krystallisiertes Perchlorat dieser violetten Substanz dargestellt und analysiert. Da die erhaltenen Resultate aber keine einfache Deutung zuließen und die Ausbeute an krystallisierter Substanz eine minimale war, haben wir es vorgezogen vorläufig die direkte Reduktion zurückzustellen und dafür die Einwirkung des Grignard'schen Reagens auf

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 973 (1904).

²⁾ R. Meyer und Saul, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1276 (1893).

³⁾ Kostanecki und Gurgenzanz, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2310 (1895).

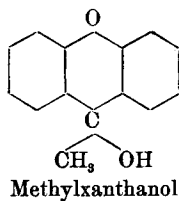
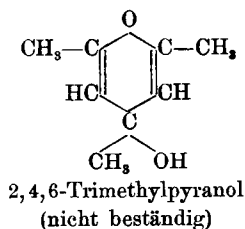
⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3307 (1902).

Dimethylpyron zu untersuchen, weil die dabei voraussichtlich entstehenden Substanzen Substitutionsprodukte des ersten Reduktionsproduktes des Dimethylpyrons sind. In dieser Erwartung sind wir nicht getäuscht worden, das Grignardsche Reagens wirkt in normaler Weise auf das Carbonyl des Dimethylpyrons ein, und zwar in sehr glatter Weise, wenn man die richtigen Bedingungen einhält.

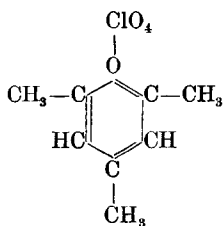
Zweiter Abschnitt. Einwirkung der Grignardschen Lösung auf Dimethylpyron.

Theoretisches.

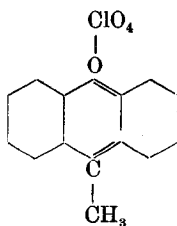
Wenn die Grignardsche Lösung in der gewöhnlichen Weise auf das Carbonyl des Dimethylpyrons einwirkt, so muß ein Derivat des Dimethylpyranols¹⁾ entstehen. Beim Xanthon ist dieses Pyranol beständig, beim Dimethylpyron dagegen tritt, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine Öffnung des Ringes ein, sobald das Pyranol isoliert wird. Ist dagegen eine Säure zugegen, so bildet sich wie beim Methylxanthanol ein Oxoniumsalz des Pyroxoniums.



¹⁾ Zur Nomenklatur: Nach dem Vorgange von Beilsteins Handbuch nennen wir das durch Ersatz des Sauerstoffs im Carbonyl entstehende Reduktionsprodukt Pyran, das erste Reduktionsprodukt des Pyrons Pyranol, vgl. Baeyer, diese Annalen 372, 98. Die gewöhnliche Numerierung der Pyronverbindungen haben wir beibehalten, wenn sie auch nicht mit der der Xanthonverbindungen übereinstimmt.



2,4,6-Trimethyl-
pyroxoniumperchlorat

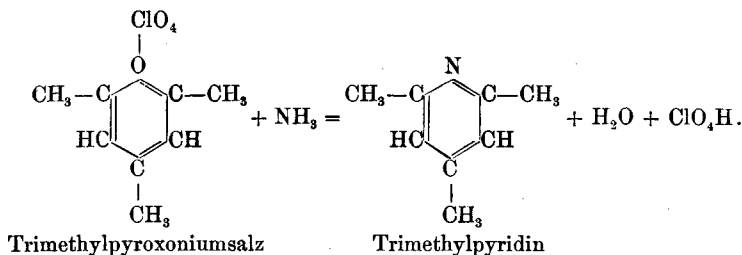


Methylxanthoxonium-
perchlorat

Behandelt man die Produkte der Einwirkung der Grignardschen Lösung mit Überchlorsäure, so kristallisieren sofort die Perchlorate des Trimethyl- oder des Dimethylphenylpyroxoniums aus, die sehr beständig sind und sich ohne Hydrolyse in Wasser lösen, während bekanntlich die Salze des Dimethylpyrons in wäßriger Lösung fast ganz hydrolysiert sind.¹⁾

Diese beiden Perchlorate verhalten sich im allgemeinen ganz so, wie das von dem einen von uns²⁾ durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron erhaltene Perchlorat des Dimethylmethoxypyroxoniums. Jedoch eignen sie sich wegen ihrer sehr viel größeren Beständigkeit besser zur Untersuchung des Verhaltens der Pyroxoniumgruppe.

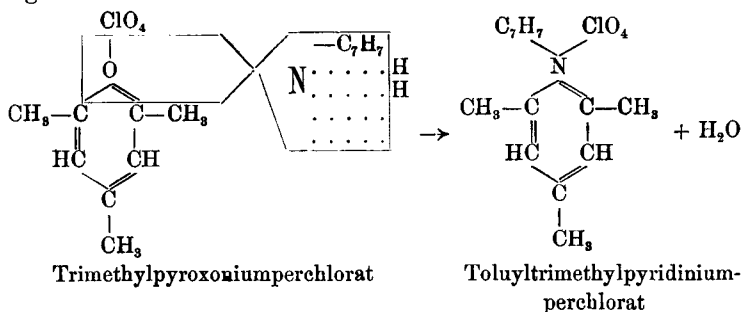
Ammoniak wirkt auf die Perchlorate schon in der Kälte fast augenblicklich unter Ersatz des Sauerstoffs durch den dreiwertigen Stickstoff unter Bildung eines Pyridinderivates ein.



¹⁾ Walker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4115; Walden, ebenda **34**, 4185 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

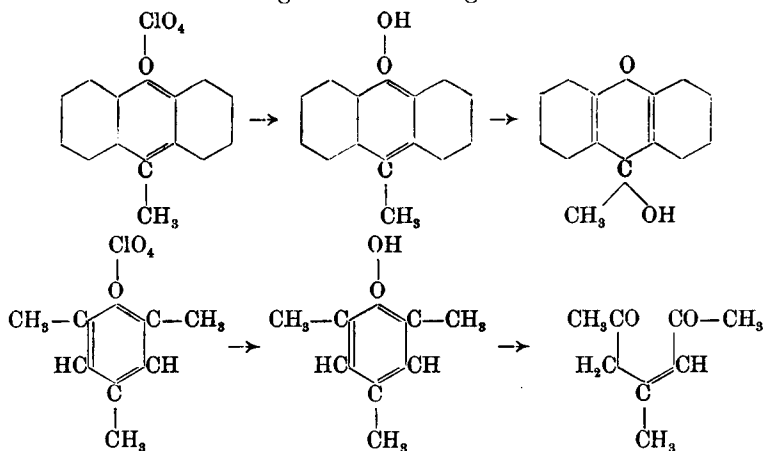
Merkwürdig ist, daß primäre Basen wie z. B. Paratoluidin genau ebenso einwirken. Es läßt sich dies wohl folgendermaßen erklären. Der Stickstoff im Ammoniak ist dreiwertig; wenn er den vierwertigen Sauerstoff ersetzt, so wird Überchlorsäure in Freiheit gesetzt. Der Stickstoff im Toluidin enthält dagegen zwei oder vier disponibele Affinitäten. Mit vier von denselben kann er gerade den vierwertigen Sauerstoff ersetzen, ohne daß Überchlorsäure gebildet wird. Um diesen Austausch deutlich darstellen zu können, soll das Paratoluidin geschrieben werden: $\text{NC}_7\text{H}_7 \dots \text{H}_2$. Man hat dann folgendes Bild:



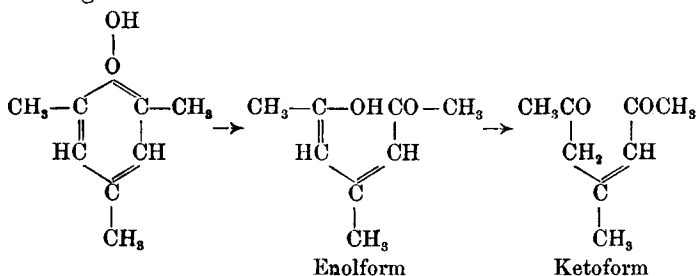
Eine primäre Base ist daher ein vollständiges Analogon vom Wasser. Der Übergang in eine Ammoniumverbindung entspricht ganz dem Übergang des zweiwertigen Sauerstoffs in den vierwertigen, nur mit dem Unterschiede, daß der Sauerstoff nur unter gewissen Bedingungen vierwertig auftritt. Für die Oxoniumtheorie dürfte dieses Beispiel von Wert sein.

Gegen Magnesium- oder Bariumcarbonat verhalten sich die wäßrigen Lösungen der Pyroxoniumperchlorate genau wie dies beim Methoxyderivat a. a. O. beschrieben ist. Wir machen uns folgendes Bild von diesem Vorgang. Nach den bisherigen Erfahrungen muß man annehmen, daß ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Oxoniumhydroxyd nicht existenzfähig ist. Wenn diese Gruppe bei einer Reaktion entsteht, muß eine Umlagerung stattfinden. Diese Umlagerung kann

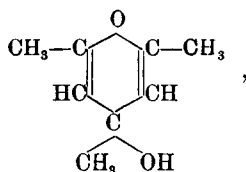
aber in der Pyroxoniumgruppe je nach der Festigkeit der Ringschließung eine verschiedene sein. Behandelt man z. B. ein Salz des Methylxanthoxoniums mit einer Base, so wird Methylxanthanol gebildet, indem das Hydroxyl vom Oxoniumsauerstoff zum Parakohlenstoffatom wandert. Bei den Pyroxoniumverbindungen dagegen, welche ungleich viel leichter sprengbar sind, öffnet sich der Ring unter Bildung eines Diketons.



Man kann den Unterschied im Verhalten des Xanthoxoniumhydroxyds und des Dimethylpyroxoniumhydroxyds auch so formulieren, daß die Hydroxylgruppe im ersteren Falle in die para-, im zweiten in die ortho-Stellung wandert:

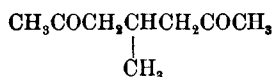


Daß der durch Abspaltung von Überchlorsäure aus dem Pyroxoniumperchlorat entstehende Körper wirklich ein Diketon ist, und nicht das isomere Pyranol

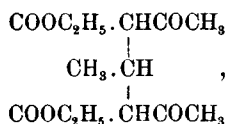


geht daraus hervor, daß er mit großer Leichtigkeit ein doppeltes Semicarbazon liefert und durch Reduktion in eine Substanz übergeführt wird, welche unzweifelhaft ein Diketon ist, da sie sich momentan unter spontaner Erwärmung mit zwei Molekülen Semicarbazid verbindet.

Diese mit Palladiumwasserstoff erhaltene, reduzierte Verbindung ist der erste Repräsentant eines gesättigten aliphatischen 1,5-Diketons:

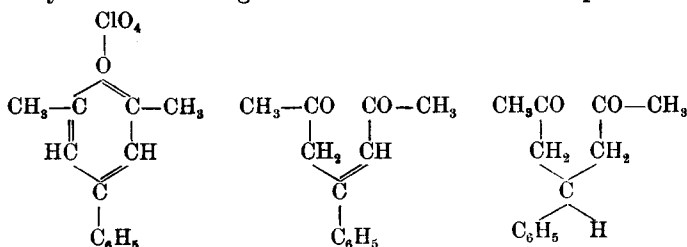


Es entspricht genau dem von Knövenagel¹⁾ nach dem Vorgange von Hantzsch dargestellten Äthylidendiäcettessigäther:

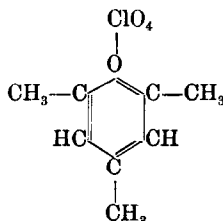


aus welchem er aber das Diketon nicht abspalten konnte.

Genau ebenso liefert das nach der Grignardschen Methode mit Brombenzol dargestellte Phenyl dimethylpyroxoniumperchlorat ein ungesättigtes und ein gesättigtes 1,5-Diketon, von welchen das letztere dem Benzylidendiäcettessigäther von Hantzsch entspricht.



¹⁾ Diese Annalen 281, 104 (1894).

Experimentelles.**Erstes Kapitel. Oxoniumperchlorate.***Perchlorat des 2,4,6-Trimethylpyroxoniums,*

Das Perchlorat des Trimethylpyroxoniums erhält man durch Einwirkung der Grignardschen Jodmethylmagnesiumverbindung auf Dimethylpyron und Zusatz von Überchlorsäure. Indessen muß man ganz bestimmte Bedingungen einhalten, um die krystallisierte Verbindung zu erhalten. Verfährt man in der gewohnten Weise, so erhält man braunrote, schmierige Substanzen.

Aus 50 g Jodmethyl, 200 ccm Äther und 10 g Magnesium wird eine Grignardsche Lösung dargestellt. Andererseits löst man 50 g Dimethylpyron in 500 g mit Natrium getrocknetem Anisol in der Wärme und kühlt mit der Vorsicht, daß nichts auskrystallisiert, auf Zimmertemperatur ab. Der die letztere Lösung enthaltende große Kolben wird nun in ein Kältegemisch gesetzt und die Grignardsche Lösung unter Umschütteln innerhalb einer Minute zugegossen. Nach einer weiteren Minute wird die rote Flüssigkeit in 500 ccm 20 prozentiger Überchlorsäure von -10° unter Schütteln eingetragen. Es beginnt sofort die Krystallisation, welche nach drei Stunden beendet ist. Der Krystallbrei wird darauf abgesaugt und mit Überchlorsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen; Ausbeute 28 g. Zur Reinigung wurde das Präparat aus einem Gemisch von $1\frac{1}{4}$ Liter Alkohol und 25 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 25 g. Das Perchlorat ist farblos, in 10 Tln. siedendem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. In abso-

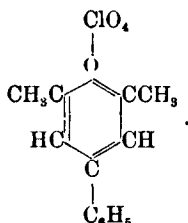
lutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Undeutliche Prismen. Schmelzp. $141-151^{\circ}$ unter Zersetzung.

0,1274 g gaben 0,2014 CO_2 und 0,0600 H_2O .

0,2113 g „ 0,1349 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$	Gef.
C	43,14	43,11
H	4,98	5,27
Cl	15,93	15,74

Perchlorat des 2,6-Dimethyl-4-phenylpyroxoniums,



Die Darstellung der Phenylverbindung geschah ungefähr ebenso wie die der Methylverbindung.

Die aus 50 g Brombenzol, 200 ccm Äther und 10 g Magnesium dargestellte Grignardsche Lösung wurde auf 0° abgekühlt und in die in der Kältemischung befindliche Lösung von 50 g Dimethylpyron in 500 g Anisol eingetragen. Die rote Flüssigkeit wurde hierauf auf 0° abgekühlt und in die auf -10° abgekühlten 500 ccm 20 prozentiger Überchlorsäure eingegossen. Nach 3 Stunden abgesaugt, mit Überchlorsäure, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 40 g, hellbraun gefärbt. Zur Reinigung umkrystallisiert aus 3,6 Liter Wasser und 900 ccm Überchlorsäure unter Zugabe von 12 g Tierkohle. Ausbeute 38 g reiner Substanz. In 70 Tln. siedendem Wasser löslich, scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus in schwefelgelben, stark glänzenden, oft sechseckigen Blättchen. Bei 20° in 400 Tln. Wasser löslich. In absolutem Alkohol unlöslich. Die Lösung färbt gewöhnliches Filtrierpapier und die Hände rot (Alkalien). Schmelzp. $210-212^{\circ}$ unter Zersetzung.

0,1561 g gaben 0,3130 CO_2 und 0,0659 H_2O .

0,2050 g „ 0,1040 AgCl .

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_5Cl$	Gef.
C	54,82	54,69
H	4,60	4,72
Cl	12,46	12,54

Pikrat, $C_{13}H_{13}O \cdot OC_6H_2O_6N_3$.

1 g Perchlorat in 70 ccm heißem Wasser gelöst, mit der Lösung von 1 g Pikrinsäure in 50 ccm Wasser versetzt. Es scheiden sich gelbe Nadeln des Pikrates ab. Nach dem Waschen aus 800 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheiden sich zentimeterlange Nadeln aus. Schmelzp. 193° .

0,3347 g gaben 31,4 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_8N_3$	Gef.
N	10,17	10,32

Zweites Kapitel. Pyridinderivate aus den Perchloraten der Pyroxoniumverbindungen.

Alle Salze der Pyroxoniumderivate geben mit Ammoniak die entsprechende Pyridinverbindung schon in der Kälte, in der Wärme fast augenblicklich.

2,4,6-Trimethylpyridin (*p*-Collidin).

Bringt man festes Perchlorat des Trimethylpyroxoniums mit Ammoniak zusammen, so färbt sich das entstehende Öl infolge einer Nebenreaktion gelb. Ganz rein erhält man das Trimethylpyridin, wenn man eine Lösung des Perchlorates in überschüssiges Ammoniak einträgt und gelinde erwärmt. Das erhaltene Trimethylpyridin wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers mit Pikrinsäure oder Überchlorsäure versetzt.

Pikrat. Setzt man eine wäßrige Pikrinsäurelösung zu Trimethylpyridin, so scheidet sich das Pikrat in gelben Nadeln ab, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzp. $155-156,5^{\circ}$.¹⁾

¹⁾ Mohler, (Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1014 [1888]) gibt den Schmelzp. $155-156^{\circ}$ an.

Perchlorat. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 243—244°.

0,2955 g gaben 0,1906 AgCl.		
Ber. für $C_8H_{12}O_4NCl$		
Cl	16,00	Gef. 15,95

Jodmethylat. Das Trimethylpyridin, mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden im Wasserbad erhitzt, gibt das Jodmethylat, welches, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Überchlorsäure das entsprechende Perchlorat liefert.

Methylcollidiniumperchlorat. Durch Umkrystallisieren aus 6 Tln. Wasser erhält man große, farblose Prismen. Schmelzp. 206—207°.

0,2036 g gaben 0,1232 AgCl.		
Ber. für $C_9H_{14}O_4NCl$		
Cl	15,05	Gef. 14,96

Das gleiche Salz erhält man aus Methylamin und dem Perchlorat des Trimethylpyroxoniums. Gibt man eine warm gesättigte Lösung dieses Salzes in Methylaminlösung, so scheidet sich beim Abkühlen das Methylcollidiniumperchlorat in schönen Prismen aus. Durch Ansäuern mit Überchlorsäure wird die Ausbeute vervollständigt. Das so erhaltene Salz wurde mit dem, wie oben beschrieben, mit Hilfe von Jodmethyl erhaltenen Perchlorat identifiziert durch die Bestimmung des Schmelzpunktes beider Salze und des Gemisches desselben.

2,6-Dimethyl-4-phenylpyridin.

Übergießt man eine wäßrige Suspension des entsprechenden Pyroxoniumperchlorates mit Ammoniak, so bildet sich ein gelbliches Öl, welches mit Äther aufgenommen wurde. Diese Base krystallisiert beim Erkalten. Schmelzpunkt der über das Perchlorat oder das Pikrat gereinigten Substanz 58—59°.¹⁾

¹⁾ Bally, (Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2593 [1887]) gibt den Schmelzp. 54,5° bis 55,5° an. Pikrat Nadeln, Schmelzpunkt etwa 230° (Bally 222°).

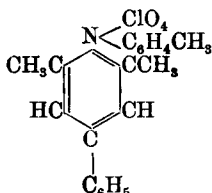
Toluyllolidiniumperchlorat.

1 g Trimethylpyroxoniumperchlorat wird eingetragen in die siedende Lösung von 1,5 g Paratoluidin in 10 ccm absolutem Alkohol. Diese Lösung wird eingegossen in 110 ccm warme 2prozentige Überchlorsäure. Das Perchlorat fällt ölig aus und krystallisiert im Laufe einer Stunde in sehr schönen, seidenglänzenden, unregelmäßig begrenzten Blättchen. Ausbeute 0,75 g. Schmelz. 141° bis 142°.

Das Pikrat ist sehr schwer löslich, krystallisiert aber schlecht.

0,2051 g Perchlorat gaben 0,0934 AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_4NCl$		Gef.
Cl	11,37	11,22

Toluylyphenyllutidiniumperchlorat,

1 g Phenyldimethylpyroxoniumperchlorat wird in eine Lösung von 1,4 g Toluidin in 16 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Die zum Sieden erhitzte goldgelbe Lösung wird in ein Gemisch von 15 ccm Überchlorsäure und 700 ccm siedendem Wasser eingegossen und filtriert. Beim Abkühlen krystallisiert das Perchlorat in langen, fast weißen Prismen. Das Pikrat ist noch schwerer löslich, Nadeln. Das Perchlorat erweicht bei 201° und schmilzt bei 205°. Ausbeute 1,05 g.

0,2013 g gaben 0,4723 CO_2 und 0,1006 H_2O .

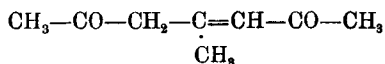
0,2141 g „ 7,7 ccm Stickgas bei 19° und 720 mm Druck.

0,1967 g „ 0,0753 AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{20}O_4NCl$		Gef.
C	64,24	64,02
H	5,40	5,59
N	3,75	3,99
Cl	9,49	9,47

Drittes Kapitel. Ungesättigte 1,5-Diketone.

Schon in der ersten Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns die Ansicht ausgesprochen, daß die durch Abspaltung von Überchlorsäure aus dem Perchlorat des Dimethylmethoxypyroxoniums gebildete Substanz ein 1,5-Diketon ist. Diese Auffassung ist durch die folgenden Versuche bestätigt worden, welche außerdem deshalb von Interesse sind, weil sie zu den noch unbekannten aliphatischen gesättigten 1,5-Diketonen geführt haben.

 Δ^3 -4-Methylheptendi-2,6-on,

Zur Abspaltung der Überchlorsäure aus den Oxoniumperchloraten eignet sich Bariumcarbonat am besten, weil alle auch nur schwach alkalisch reagierenden Substanzen Nebenreaktionen hervorrufen, die sich durch eine gelbliche oder rötliche Färbung verraten.

5 g Trimethylpyroxoniumperchlorat werden in 100 ccm siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Überchlorsäure gelöst. Diese kochend heiße Lösung wird in eine durch fortwährendes Einleiten von Wasserdampf siedend erhaltene Suspension von 10 g Bariumcarbonat in 50 ccm Wasser eingegossen. Sättigen mit Kochsalz, abkühlen, dreimal ausäthern. Verdunstet man den Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur, so hinterbleibt ein vollständig farbloses Öl von starkem, pfefferminzartigem Geruch. Das ungesättigte Diketon ist wenig beständig und färbt sich auch im geschlossenen Gefäß bald rot und verharzt nach einigen Tagen vollständig. In Wasser außerordentlich leicht löslich. Konnte auch bei -70° nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Reagiert augenblicklich mit Permanganat. Beim Erwärmen mit verdünnter Überchlorsäure wird das Pyroxoniumperchlorat leicht regeneriert, durch den Schmelzpunkt identifiziert.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2343 (1910).

Keine Eisenchloridreaktion. Wegen der Unbeständigkeit des Diketons wurde es selbst nicht analysiert, wohl aber ein Semicarbazon.

Di-Semicarbazon des Methylheptendions.

Zur Darstellung eines Semicarbazons wurde das Diketon aus 5 g Perchlorat mit einer Lösung von 7 g Chlorhydrat des Semicarbazids und 6,2 g Kaliumacetat in 15 ccm Wasser versetzt, 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann 2 Stunden in Kältegemisch stehen gelassen. Man erhält so 1,5 g Semicarbazon in Form von schief abgeschnittenen Prismen. Zur Reinigung wurde das verriebene Salz nochmals mit Wasser und Alkohol gewaschen. Schmelzp. 210—210,5°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

0,1445 g gaben 43,3 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_6$	Gef.
N	33,07	33,21

Δ^3 -4-Phenylheptendi-2,6-on.

Das Phenylheptendion kann auf dem eben beschriebenen Wege auch farblos erhalten werden, obgleich es noch unbeständiger ist als die Methylverbindung. 5 g Dimethylphenylpyroxoniumperchlorat werden unter Zugabe von 3 ccm Überchlorsäure in 1 Liter siedendem Wasser gelöst und diese Lösung unter beständigem Einleiten von Dampf in eine Suspension von 5 g Bariumcarbonat in 250 ccm Wasser eingegossen. Nach dem Abkühlen wird ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum der größte Teil des Äthers verjagt und dann Alkohol zugesetzt. Beim weiteren Eindampfen im Vakuum scheidet sich die Substanz in etwas rötlichen Krystallen aus. Zur Reinigung wurde der rötliche Brei auf Ton gebracht und mit möglichst wenig absolutem Alkohol gewaschen. Ausbeute 1 g, farbloses Krystallpulver, Schmelzp. 51°. Schwer löslich in Wasser, außerordentlich leicht löslich in Alkohol. Verharzt nach einigen Tagen auch im ge-

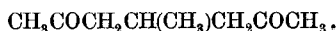
schlossenen Gefäß. Beim Erwärmen mit verdünnter Überchlorsäure wird das Perchlorat leicht regeneriert, am Schmelzpunkt identifiziert.

0,1524 g gaben 0,4294 CO₂ und 0,0977 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	77,18	76,84
H	6,98	7,17

Viertes Kapitel. Gesättigte 1,5-Diketone.

4-Methylheptandi-2,6-on,



Die Reduktion der ungesättigten Diketone geschah durch Wasserstoff nach der Methode von Skita¹⁾ mit Palladiumchlorür und arabischem Gummi.

Das ungesättigte Diketon aus 12 g Perchlorat wurde in 100 ccm Wasser gelöst und in einer dickwandigen Flasche mit 0,25 g Palladiumchlorür und 0,25 g arabischem Gummi versetzt, nachdem vorher schon mit dem Einleiten von Wasserstoff begonnen war. Zweckmäßig ist es, das Palladiumchlorür in feinverriebenem Zustande vorher zusammen mit dem Gummi arabicum im Reagensrohr in wenig warmem Wasser zu lösen. Nach dem Verschließen der Flasche wurde sie mit Wasserstoff bei 1 1/2 Atmosphären Überdruck 8 Stunden geschüttelt. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird. Die Lösung wirkt dann nicht mehr auf Permanganat ein.

Die so erhaltene Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und einige Male ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum hinterbleibt ein farbloses Öl, 4,6 g, welches im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 12 mm Druck ging die Hauptmenge bei 95—96° über. Das Destillat erstarrte im Kohlensäure-Äthergemisch zu einer weißen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt liegt zwischen -10° und -20°. Geruch verschieden von

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1630 (1909).

der ungesättigten Verbindung. In Wasser schwerer löslich als die ungesättigte Substanz.

Das Diketon reagiert in wäßriger Lösung nicht mit Permanganat, auf Zusatz von Natriumcarbonat sehr langsam. Keine Eisenchloridreaktion.

0,1494 g gaben 0,3695 CO₂ und 0,1356 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,55	67,45
H	9,93	10,15

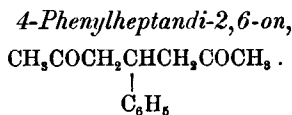
Di-Semicarbazon des Methylheptandions.

Das Verhalten des Methylheptandions gegen Semicarbazid ist bemerkenswert, weil die Reaktion schon in der Kälte in wenigen Minuten stattfindet.

Das reduzierte Diketon aus 5 g Trimethylpyroxonium-perchlorat wurde mit der Lösung von 7 g Semicarbazid-chlorhydrat und 6,2 g Kaliumacetat in 15 ccm Wasser übergossen. Die Masse erwärmt sich von selbst, und es krystallisiert sofort das Semicarbazon in undentlichen, warzigen Krystallaggregaten aus. Ausbeute 4,4 g. Sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Schmelzpunkt 199°. Das Semicarbazon ist gegen eine mit Natriumcarbonat versetzte Lösung von Permanganat sehr viel beständiger als die entsprechende ungesättigte Verbindung. Nach dem Kochen mit konz. Salzsäure fielen auf Zusatz von Natronlauge Krystalle aus, die nicht untersucht wurden.

0,1322 g gaben 38,7 ccm Stickgas bei 17° und 713 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O ₂ N ₆	Gef.
N	32,81	32,32



Die ätherische Lösung des ungesättigten Diketons aus 5 g Perchlorat wurde im Vakuum eingeeengt und der

Äther mit Alkohol verjagt. Der Rückstand wurde in 250 ccm Alkohol aufgenommen, mit 750 ccm Wasser verdünnt und mit 0,1 g Palladiumchlorür und 0,1 g Gummi arabicum in der oben beschriebenen Weise mit Wasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit wurde nun mehrmals ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Äther wurde darauf durch Gasolin verjagt und die auskrystallisierte Substanz aus Gasolin umkrystallisiert. Ausbeute 1,25 g. Schließlich wurde die Substanz zur vollständigen Reinigung aus 0,6 g absolutem Alkohol umkrystallisiert und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 1,06 g. Schmelzp. 61—62°. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, sehr großen Prismen. Keine Eisenchloridreaktion. Ein zuerst dem Präparat anhaftender übler Geruch ist demselben nicht eigentümlich, da er im Vakuum nach einigen Tagen verschwindet. Die Substanz reagiert mit Semicarbazid, gibt aber eine schlecht krystallisierende Verbindung, welche nicht näher untersucht wurde.

0,1578 g gaben 0,4410 CO₂ und 0,1143 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	76,42	76,22
H	7,91	8,10

Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. V;

von *Emil Fischer* und *Karl Freudenberg*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 2. August 1911.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ haben wir an dem Beispiel der p-Oxybenzoesäure und Vanillinsäure gezeigt, daß mit Hilfe der Carbomethoxyverbindungen bzw. ihrer Chloride die Verkuppelung der Phenolcarbonsäuren bis zu Tetradepsiden geführt werden kann. Dieselbe Methode haben wir jetzt benutzt, um die Didepside der wichtigsten Dioxy- und Trioxybenzoesäuren darzustellen, weil sie wegen ihrer Beziehung zu manchen Naturprodukten besonderes Interesse darbieten. Für die Gallussäure ist ein solcher Versuch schon früher beschrieben worden.²⁾ Durch Kombination von Tricarbomethoxygalloylchlorid und Dicarbomethoxygallussäure in alkalischer Lösung und nachträgliche Verseifung des Kuppelungsproduktes gelang es in der Tat, eine krystallisierte Substanz zu gewinnen, welche Leimlösung stark fällte. Aber die Analysen zeigten, daß das Präparat ungefähr 1 Proz. Kohlenstoff zu wenig enthielt und dementsprechend nicht als einheitliches Individuum angesehen werden konnte.

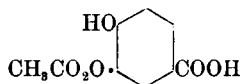
Durch Verbesserung der Methode ist es uns nun gelungen, eine hübsch krystallisierte Digallussäure von der richtigen Zusammensetzung darzustellen, die sich von dem früheren Präparat durch geringere Löslichkeit unterscheidet. Zweifellos ist dieses Produkt die erste reine synthetische Digallussäure. Wir haben schon früher die

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, diese *Annalen* **372**, 32 (1910).

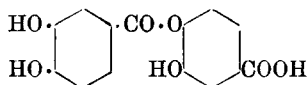
²⁾ E. Fischer, *Ber. d. d. chem. Ges.* **41**, 2890 (1908).

Vermutung ausgesprochen, daß die esterartige Verkuppelung an dem in p-Stellung befindlichen Hydroxyl des einen Moleküls Gallussäure stattfindet, halten es aber für nötig, diese Anschauung durch eine spezielle Untersuchung der Digallussäure zu prüfen.

Um auf die gleiche Art die Diprotocatechusäure zu gewinnen, mußten wir erst ihr noch unbekanntes Monocarbomethoxyderivat bereiten. Das gelingt ebenfalls durch partielle Verseifung der Dicarbomethoxyprotocatechusäure. Läßt man nun auf die alkalische Lösung dieses Monocarbomethoxyderivats das Chlorid der Dicarbomethoxyprotocatechusäure einwirken und bewirkt direkt hinterher die Abspaltung der Carbomethoxygruppen, so erhält man ohne Schwierigkeit und mit verhältnismäßig guter Ausbeute das krystallisierte Didepsid. Es unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wesentlich von dem amorphen Produkt, das H. Schiff¹⁾ durch Behandlung von Protocatechusäure mit Arsensäure erhielt und unter dem gleichen Namen beschrieben hat. Da die angewandte Monocarbomethoxyprotocatechusäure nach den später angeführten Methylierungs-Versuchen der Hauptmenge nach die Verbindung



ist, so glauben wir aus der Synthese den Schluß ziehen zu dürfen, daß der Diprotocatechusäure, sofern sie einheitlich ist, die Formel



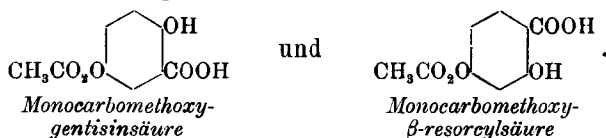
zukommt.

Um die Didepside der Gentisin- und β -Resorcylsäure zu bereiten, haben wir ebenfalls die Monocarbomethoxyderivate benutzt. Sie lassen sich, wie schon bekannt, leicht durch Carbomethoxylierung der beiden Säuren in

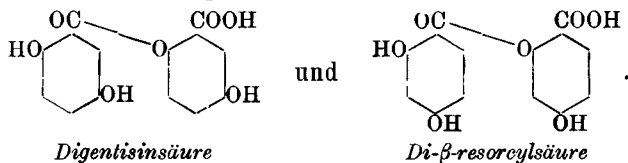
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2589 (1882).

alkalischer Lösung bereiten.¹⁾ Die Verkuppelung gelang uns hier direkt durch Behandlung mit Phosphortrichlorid und Dimethylanilin ähnlich der Synthese der Salicylo-salicylsäure.²⁾ In beiden Fällen wurde das krystallisierende Dicarbomethoxyderivat des Didepsids isoliert und daraus durch Abspaltung der Carbomethoxygruppen das Didepsid selbst krystallisiert gewonnen.

Die Struktur der Digentisinsäure und Di- β -resorcyssäure läßt sich mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit auf folgende Weise ableiten. Aus dem Vergleich der p- und m-Oxybenzoesäure mit der Salicylsäure geht hervor, daß die Carbomethoxylierung in wäßrig-alkalischer Lösung viel leichter an dem p- und m-ständigen Hydroxyl vor sich geht. Gentisin- und β -Resorcyssäure enthalten nun beide ein o-ständiges Hydroxyl. Dem entspricht auch der Verlauf der Carbomethoxylierung in alkalischer Lösung. Der Eintritt des ersten Carbomethoxyls erfolgt sehr leicht. Die Einführung des zweiten gelingt zwar auch in alkalischer Lösung partiell, wie die späteren Versuche bei der β -Resorcyssäure beweisen. Aber die Vervollständigung der Reaktion ist dort viel schwerer als bei der Protocatechu- oder Gallussäure. Es scheint deshalb der Schluß zulässig, daß die Monocarbomethoxyverbindungen folgende Struktur haben:



Aus der Synthese ergeben sich weiter für die Didepside mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit die Formeln



¹⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 215 (1909).

²⁾ C. F. Böhringer Söhne, Zentralbl. **1909**, II, 319 u. 1285.

Aus diesen Betrachtungen geht ohne weiteres hervor, daß die Verwendung der Carbomethoxyverbindungen für die Synthese der Depside einen eindeutigen Verlauf der Reaktion zur Folge hat. Dadurch ist sehr wahrscheinlich auch die leichtere Gewinnung von kristallisierten Produkten bedingt.

Was die Eigenschaften der vier neuen Depside betrifft, so ist hervorzuheben, daß sie sämtlich Eisenchloridfärbung geben, ferner Leimlösung und Chininacetatlösung fällen und sich dadurch den Gerbsäuren nähern. Wir glauben deshalb, daß die hier beschriebenen Methoden auch bei der späteren Synthese der Gerbstoffe Verwendung finden können.

Dicarbomethoxydigentisinsäure.

10 g Monocarbomethoxygentisinsäure¹⁾ wurden in einer Flasche von 30 ccm mit 6,3 g Dimethylanilin (1,1 Mol.) und 11 ccm trockenem Benzol übergossen und dazu nach dem Abkühlen durch Eis 1,3 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid (0,2 Mol.) gefügt. Beim kräftigen Durchschütteln und Erwärmen auf Zimmertemperatur entstand zuerst eine klare, hellgelbe Lösung; da diese sich aber bald trübt und dann allmählich in zwei Schichten zerfällt, so wurde die Flasche 3 Tage auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt und dann zur Entfernung des Dimethylanilins mit einem Überschuß von sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Die ungelöste, dick ölige Masse wird beim Verrühren mit Petroläther schnell zäh. Nach Abgießen des Petroläthers, der auch das früher zugesetzte Benzol enthält, fügt man wenig Aceton zu, so daß die Masse nur teilweise gelöst wird, und verdünnt dann sofort mit viel Wasser. Die hierbei entstehende milchige Ausscheidung erstarrt besonders nach dem Impfen rasch und zum größten Teil kristallinisch. Sie ist nur wenig gefärbt. Ausbeute 8,8 g; durch Aus-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 222 (1909).

äthern der Mutterlauge wurde noch etwa 1 g gewonnen. Die Masse ist ein Gemisch von Dicarbomethoxydigentisin- säure und unverändertem Ausgangsmaterial. Um diese zu trennen, wird das feingepulverte Rohprodukt in 200 ccm kochendes Wasser eingetragen, kurze Zeit auf- gekocht, dann 300 ccm Wasser von gewöhnlicher Tem- peratur zugefügt und die ungelöste Dicarbomethoxy- digitisinsäure sofort abgesaugt. Ausbeute 6 g. Aus der wäßrigen Mutterlauge krystallisiert beim starken Abkühlen die Monocarbomethoxygentisinsäure, die so leicht zurückzugewinnen ist.

Das rohe Kuppelungsprodukt enthält in verhältnis- mäßig kleiner Menge einen Körper, der von Natrium- bicarbonatlösung nicht aufgenommen wird und den wir nicht weiter untersucht haben. Zur Gewinnung der reinen Dicarbomethoxydigentisinsäure wird deshalb das fein- gepulverte Produkt mit einer kalten Lösung von Natrium- bicarbonat geschüttelt und die filtrierte Flüssigkeit an- gesäuert. Die hierbei ausfallende amorphe Masse läßt sich dann aus ziemlich viel heißem Benzol krystallisieren. Für die Bereitung des analysierten Präparates haben wir das Schütteln mit Natriumbicarbonat nur 5 Minuten andauern lassen, um Zersetzung der empfindlichen Carbo- methoxygruppen möglichst zu vermeiden. Handelt es sich aber um die Bereitung größerer Mengen, die für die Darstellung der Digitisinsäure dienen sollen, so wird das Schütteln mit der Bicarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur während 45 Minuten ausgeführt.

Die analysierte Dicarbomethoxydigentisinsäure bildete nach dem Umlösen aus Benzol farblose, biegsame Nadeln vom Schmelzp. 164—165° (korr. 166—167°). Für die Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

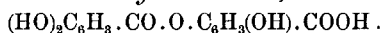
0,1668 g gaben 0,3266 CO₂ und 0,0537 H₂O.

0,1517 g „ 0,2961 CO₂ „ 0,0486 H₂O.

Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₁₁ (406,11)		Gef.	
C	53,19	53,40	53,23
H	3,47	3,60	3,58

Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Aceton, schwerer in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Essigäther, recht schwer in Äther und fast gar nicht in Ligroin oder Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich durch wenig Eisenchlorid tief rot. Auch in der wäßrigen Lösung läßt sich die Verbindung durch Eisenchlorid an der Bildung eines schwachen blaßroten Niederschlags erkennen.

Digentisinsäure,



2 g Dicarbomethoxydigentisinsäure, die aus dem Rohprodukt durch $\frac{3}{4}$ stündiges Ausziehen mit Natriumbicarbonat und Ansäuern gewonnen ist, werden in einer Wasserstoffatmosphäre in 25 ccm n-Ammoniak bei 18 bis 20° gelöst und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Wird jetzt mit 5 ccm 5n-Schwefelsäure übersättigt, so scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Digentisinsäure in Nadeln ab. Nach einstündigem Stehen bei 0° betrug ihre Menge 0,75 g oder 52 Proz. der Theorie.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Ausäthern ein Gemisch von Gentisinsäure mit wenig Didepsid gewinnen, aus dem wir noch 0,08 g Didepsid isolieren konnten. Also Gesamtausbeute 0,83 g oder 58 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus je 20 Tln. heißem Wasser unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert. Bei rascher Abkühlung krystallisierte die Substanz gewöhnlich in feinen Nadeln, beim langsamen Abkühlen in mikroskopischen, ziemlich dicken, flächenreichen Formen. Lufttrocken enthielten die letzteren 1 Mol. Wasser, das unter 15 mm Druck langsam entwich.

0,6845 g, lufttrocken, verloren bei 24 stündigem Trocknen unter

14 mm Druck bei 100° über P_2O_5 0,0415 g.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (308,1) Gef.

H_2O 5,85 6,06

0,1322 g, entwässert, gaben 0,2789 CO_2 und 0,0430 H_2O .

0,1470 g gaben 0,3128 CO_2 und 0,0460 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$ (290,08) Gef.

C 57,91 57,54 58,03

H 3,47 3,64 3,50

Die trockne Digentisinsäure schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 204—205° (korr. 208—209°) zu einer gelblichen Flüssigkeit. Sie ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als die Gentisinsäure. Nach approximativen Bestimmungen sind zur Lösung der letzteren ungefähr 120 Tle. Wasser von 0° nötig, während das Didepsid bei derselben Temperatur über 900 Teile verlangt. Im Gegensatz zur Gentisinsäure gibt das Didepsid

1. mit kalter, verdünnter Leimlösung zunächst eine starke milchige Trübung, die sich beim Umschütteln zu einem zähen Niederschlag zusammenballt und in der Wärme ziemlich leicht löslich ist,

2. mit essigsaurem Chinin auch in starker Verdünnung eine milchige Ausscheidung,

3. in wäßriger Lösung mit Ferrichlorid eine bald verschwindende blaue Färbung und dann einen mißfarbigen Niederschlag.

Dicarbomethoxydi- β -resorcylsäure.

Die Reinigung des Produktes ist leichter, wenn man das bei der Darstellung der Dicarbomethoxydigentisinsäure angewandte Verfahren etwas modifiziert, wie es schon von der Firma Böhrringer und Söhne¹⁾ bei der Salicylosalicylsäure geschehen ist.

3 g Monocarbomethoxy- β -resorcylsäure²⁾ werden mit 20 ccm frisch destilliertem Phosphortrichlorid 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der hellgelben, klaren Flüssigkeit destilliert man das überschüssige Phosphortrichlorid unter stark vermindertem Druck aus einem Bade von 40—50°, löst in einigen Kubikzentimetern Benzol, verdampft nochmals und spült das zurückbleibende, Phosphor und Chlor enthaltende Öl mit einigen Kubikzentimetern Benzol in eine kleine Flasche. Dazu gibt man 9 g Monocarbomethoxy- β -resorcylsäure und schließlich unter starkem Schütteln 15 ccm Dimethylanilin.

¹⁾ Zentralbl. 1909, II, 319 und 1285.

²⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 224 (1909).

Bald tritt völlige Lösung ein. Das Öl bleibt 3 Tage bei 20° stehen, wird darauf mit 40—50 ccm Essigäther vermischt und mit verdünnter Salzsäure sorgfältig ausgeschüttelt, um alles Dimethylanilin zu entfernen.

Die Essigätherlösung wäscht man mit wenig Wasser und schüttelt sie öfters mit einer 8prozentigen Lösung von Kaliumbicarbonat gründlich, solange noch etwas in Lösung geht. Dabei scheidet sich manchmal Kaliumsalz aus, das man nicht abzufiltrieren braucht. Die alkalischen Lösungen läßt man in überschüssige 10prozentige Essigsäure einfließen. Der anfänglich milchige Niederschlag verwandelt sich bald, besonders beim Impfen, in farblose Nadeln. Ausbeute 4,12 g.

Aus der essigsauren Mutterlauge fällt auf Zusatz von überschüssiger 5n-Salzsäure noch eine reichliche Menge von Krystallen, die hauptsächlich Monocarbo-methoxy- β -resorcyssäure sind, aber auch noch etwas Kuppelungsprodukt (0,5 g) enthalten. Dieses bleibt zurück, wenn man die Krystalle mit einer kalten wäßrigen Lösung von Kaliumacetat auslaugt. Aus der Mutterlauge läßt sich dann durch Zusatz von Salzsäure und Ausäthern die Carbomethoxy- β -resorcyssäure gewinnen.

Die Gesamtausbeute an Kuppelungsprodukt betrug also nur 4,62 g oder 40 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wird entweder in wenig Aceton gelöst und mit Wasser gefällt oder aus heißem Benzol (30 Teile) umkrystallisiert. Für die Analyse war unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1614 g gaben 0,3145 CO₂ und 0,0513 H₂O.

0,1486 g „ 0,2911 CO₂ „ 0,0475 H₂O.

Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ (406,11)		Gef..	
C	53,19	53,14	53,43
H	3,4	3,56	3,58

Die Verbindung schmilzt bei 161—162° (korr. 163 bis 164°). Sie löst sich leicht in Aceton und Essigäther, schwerer in kaltem Chloroform und Alkohol, noch schwerer in Äther und sehr wenig in Ligroin. Von

kochendem Wasser wird sie nur sehr wenig aufgenommen. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine starkrote Färbung.

Di- β -resorcylsäure.

Um das Didepsid krystallisiert zu erhalten, ist es nötig, aus Benzol umkrystallisierte Dicarbomethoxyverbindung zu verwenden. 2 g wurden in einer Wasserstoffatmosphäre in 30 ccm n-Ammoniak gelöst und 4 Stunden bei 20° unter Durchleiten von Wasserstoff aufbewahrt. Wir haben dann mit etwa 3 ccm 5n-Salzsäure ganz schwach angesäuert, mit Ammoniak wieder eben alkalisch gemacht, nun die Lösung unter geringem Druck aus einem Bade von 40—50° auf etwa 15 ccm eingengt und dann einige Male mit Essigäther ausgeschüttelt, um Carbaminsäuremethylester und andere indifferente Körper zu entfernen. Die wäßrige Lösung wurde noch weiter auf etwa 10 ccm unter geringem Druck eingengt und mit 5 ccm 5n-Salzsäure übersättigt. Ein Teil des Didepsids fiel sofort, die Hauptmenge schied sich aber erst bei einstündigem Stehen auf Eis ab. Ausbeute 0,62 g größtenteils amorphe, wenig gefärbte Masse. Die Mutterlauge wurde mit Essigäther extrahiert und der beim Verdampfen des Essigäthers bleibende Rückstand mit sehr wenig Wasser erwärmt, wobei sich noch 0,15 g Didepsid in feinen Nadelchen ausschied. Gesamt- ausbeute an Didepsid 0,77 g oder 54 Proz. der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in der doppelten Menge kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied es sich größtenteils krystallinisch ab. Um auch den amorphen Rest in Krystalle zu verwandeln, erhitzt man den abfiltrierten, noch feuchten Niederschlag unter Umrühren auf dem Wasserbad, wobei er sich schließlich in ein Haufwerk sehr feiner mikroskopischer Nadelchen umwandelt. Die an der Luft getrockneten Krystalle enthalten etwas Wasser, dessen Menge aber bei verschiedenen Darstellungen schwankte. Auf der Bildung

verschiedener Hydrate beruhen wahrscheinlich auch die eigentümlichen Erscheinungen bei der Krystallisation. Zur Analyse wurde unter 15 mm Druck bei 100° über P_2O_5 getrocknet.

0,1323 g gaben 0,2811 CO_2 und 0,0422 H_2O .

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_7$ (290,08)	Gef.
C	57,91	57,95
H	3,47	3,57

Das trockne krystallisierte Didepsid schmilzt nicht scharf unter Schäumen und Braunfärbung beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 210° (korr. 215°). Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwerer in Äther und äußerst schwer in Benzol und Ligroin. In kaltem Wasser ist die krystallisierte Substanz recht schwer löslich, von heißem Wasser wird sie aber ziemlich leicht aufgenommen. Von der β -Resorcylsäure unterscheidet sie sich ebenfalls durch das Verhalten der wäßrigen Lösung gegen eine verdünnte Lösung von Leim oder Chininacetat, mit denen es Fällungen erzeugt.

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine ähnliche violettrote Färbung wie die β -Resorcylsäure selbst.

Carbomethoxylierung der β -Resorcylsäure.

Während der Eintritt einer Carbomethoxygruppe in die β -Resorcylsäure beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester sehr leicht stattfindet¹⁾, mißlang bei den früheren Versuchen unter denselben Bedingungen die Einführung des zweiten Carbomethoxyls. Diese Angabe ist nach unseren jetzigen Erfahrungen dahin zu ergänzen, daß die Bildung einer Dicarbomethoxyverbindung doch partiell stattfindet. Indem wir die Monocarbomethoxyverbindung noch dreimal mit je 1,1 Mol. Chlorkohlensäuremethylester und der entsprechenden Menge Alkali behandelten, erhielten wir ein schwer trennbares Gemisch der beiden Carbomethoxyverbindungen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 225 (1909).

Wir haben darin die durch Alkali leicht abspaltbare Kohlensäure der Carbomethoxygruppen bestimmt und die Elementaranalyse ausgeführt. Daraus ergab sich, daß das Präparat eine erhebliche Menge Dicarbomethoxyverbindung (40—60 Proz.) enthielt. Da das Produkt wegen des Gehalts an Monocarbomethoxyverbindung noch sehr starke Eisenchloridfärbung gibt, so kann man bei oberflächlicher Beobachtung leicht zu der Meinung kommen, daß die Carbomethoxylierung des zweiten Hydroxyls gar nicht stattgefunden habe. Der Versuch zeigt also, daß die Carbomethoxylierung in alkalischer Lösung auch bei dem mit dem Carboxyl benachbarten Hydroxyl eintreten kann, aber doch schwerer stattfindet als beim p- und m-ständigen Hydroxyl. Wir können hier übrigens zufügen, daß nach einem Versuche des Hrn. K. Hoesch, der später beschrieben werden soll, bei der Orsellinsäure, die der β -Resorcylsäure so ähnlich konstituiert ist, sogar die vollständige Carbomethoxylierung in alkalischer Lösung ohne Schwierigkeit gelingt.

Monocarbomethoxyprotocatechusäure.

Die bisher unbekannte Substanz entsteht bei der partiellen Verseifung der Dicarbomethoxyverbindung.¹⁾ 5 g der letzteren werden in 37 ccm (2 Mol.) n-Natronlauge von 10° gelöst und eine Stunde bei 15—18° aufbewahrt. Beim Ansäuern mit 8 ccm 5n-Salzsäure entsteht ein farbloser, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag. Er wird nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt und in der zehnfachen Menge kochendem Wasser gelöst, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Beim Abkühlen krystallisieren kurze, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen, die nach einigen Stunden abgesaugt werden. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proz. der Theorie. Das so hergestellte Präparat ist für die später beschriebene Synthese rein genug.

¹⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2881 (1908).

Zur Analyse wurde aber nochmals in warmem Essigäther gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht, das Filtrat mit viel heißem Chloroform gefällt, der Niederschlag nochmals aus der zehnfachen Menge Wasser möglichst schnell umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1668 g gaben 0,3123 CO_2 und 0,0608 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$ (212,06)	Gef.
C	50,93	51,06
H	3,80	4,08

Die Säure schmilzt gegen 173° (korr. 176°) unter Schäumen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Essigäther, sehr schwer in warmem Chloroform und Benzol. Von kochendem Äther verlangt sie ungefähr 60 Gewichtsteile. Die Lösung in verdünntem Alkohol gibt mit Ferrichlorid eine olivgrüne Farbe.

Methylierung der Monocarbomethoxyprotocatechusäure mit Diazomethan.

Zu einer Lösung von 2 g Carbomethoxyverbindung in 8 ccm Methylalkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine ätherische Lösung von Diazomethan allmählich zugefügt, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwand. Dann haben wir die Flüssigkeit auf wenige Kubikzentimeter eingengt und nochmals mit Diazomethanlösung versetzt, bis die gelbe Farbe einige Stunden blieb. Nun wurde filtriert, eingedampft und so ein hellgelbes Öl erhalten, das aus Ligroin krystallisiert. Zur Verseifung haben wir es sofort in 10 ccm warmem Alkohol gelöst, mit 20 ccm 2 n-Natronlauge allmählich versetzt und die klare gelbe Flüssigkeit 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei der Alkohol fast vollständig wegging. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit entstand sofort unter Kohlensäureentwicklung ein fast farbloser krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und in 150 ccm heißem Wasser gelöst wurde. Die bei Zimmertemperatur ausfallenden Krystalle schmolzen bei 247° . Ausbeute 0,87 g oder 55 Proz. der Theorie.

Nach nochmaligem Umlösen aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle zeigte das in langen, sehr schmalen Prismen oder dünnen Platten krystallisierte Präparat den Schmelzp. 250° (unkorr.) und die Zusammensetzung der Isovanillinsäure.

0,1503 g gaben 0,3153 CO_2 und 0,0681 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (168,1)	Gef.
C	57,12	57,20
H	4,80	5,07

Die wäßrige Mutterlauge von der ersten Krystallisation gab bei 0° noch 0,24 g Nadelchen von erheblich niedrigerem Schmelzpunkt. Durch Ausäthern der Mutterlaugen und Umlösen aus wenig Wasser wurden noch 0,22 g starkgefärbtes Präparat erhalten. Letzteres wurde zuerst bei 12 mm Druck sublimiert, dann mit der zweiten Krystallisation von 0,24 g vereinigt und nun zur Entfernung von etwa vorhandener Dimethylprotocatechusäure mit Chloroform ausgekocht. Der Rückstand (0,17 g) zeigte jetzt den Schmelzp. 247° und die Eigenschaften einer fast reinen Isovanillinsäure. Die Gesamtausbeute an letzterer war also 66 Proz. der Theorie. Vanillinsäure haben wir nicht finden können, es ist aber möglich, daß in den Chloroformlösungen Dimethylprotocatechusäure enthalten war, deren Entstehung bei der anhaltenden Behandlung mit Diazomethan und der leichten Ablösung der Carbomethoxygruppe nicht auffällig sein würde. Wir ziehen aus dem Resultat den Schluß, daß die Monocarbomethoxyprotocatechusäure der Hauptmenge nach die Carbomethoxygruppe in der meta-Stellung zum Carboxyl enthält.

Die Behandlung der Carbomethoxyverbindungen mit Diazomethan ist voraussichtlich eine allgemein brauchbare Methode für die partielle Methylierung der Polyoxybenzoesäuren und wir beabsichtigen sie später auf die Isomeren der Protocatechusäure und die Trioxybenzoesäuren anzuwenden.

Diprotocatechusäure, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$.

Eine Lösung von 8 g Monocarbomethoxyprotocatechusäure in 50 ccm Aceton wird in einer Woulfschen Flasche von etwa 600 ccm Inhalt unter Durchleiten von Wasserstoff und Eiskühlung zuerst mit 37,7 n-Natronlauge (1 Mol.) neutralisiert und, nachdem die Temperaturerhöhung vorüber ist, rasch mit 39,6 ccm n-Natronlauge und einer Lösung von 11,4 g Dicarbomethoxyprotocatechusäurechlorid in 100 ccm trockenem Aceton unter Umschwenken versetzt. Die Kuppelung geht unter diesen Umständen sehr rasch vonstatten. Die Isolierung des zuerst gebildeten Carbomethoxyderivats der Diprotocatechusäure hat keinen Zweck. Man fügt deshalb zur klaren, hellgelben Flüssigkeit einige Tropfen Natronlauge, bis die Reaktion alkalisch bleibt, und versetzt etwa 10 Minuten später mit 113 ccm 2 n-Ammoniak (6 Mol.), dem noch 30 ccm Wasser zugegeben sind. Unter dauerndem Durchleiten von Wasserstoff bleibt nun die Flüssigkeit 4 Stunden bei 20° stehen. Man versetzt jetzt mit 23 bis 25 ccm 5 n-Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion, neutralisiert wieder mit Ammoniak und verdampft aus einem Bade von 40—50° unter stark vermindertem Druck auf ein Volumen von 50—60 ccm. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Essigäther läßt sich außer Carbaminsäuremethylester eine stark gefärbte Verunreinigung entfernen. Die nunmehr hellbraune wäßrige Lösung wird filtriert, wieder unter geringem Druck auf etwa 30 ccm eingengt und mit 11 ccm 5 n-Salzsäure versetzt. Dabei fällt die Diprotocatechusäure als dicke Gallerte, die nach einstündigem Aufbewahren bei 0° scharf abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk und Phosphorpentoxyd bei 30° getrocknet wird. Erwärmt man dieses amorphe Rohprodukt mit 20 ccm Wasser bis zum Sieden und läßt dann noch 5 Minuten auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich in einen farblosen Brei von mikroskopischen, biegsamen Nadelchen. Sie werden nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Aus-

beute betrug 5,4 g oder 50 Proz. der Theorie. Eine weitere, etwa 10 Proz. betragende Menge des Didepsids läßt sich aus den vereinigten wäßrigen Mutterlaugen auf folgende Art gewinnen. Sie werden im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure stark eingeeengt, bis das Didepsid und ein großer Teil der anorganischen Salze ausgefallen sind. Der Niederschlag wird abgesaugt, gepreßt, um den Rest der Salzsäure zu entfernen, und mit einigen Kubikzentimetern Wasser auf 100° erhitzt, bis das Depsid krystallinisch geworden ist. Man läßt dann erkalten, verdünnt mit 20 ccm kaltem Wasser, um die Salze zu lösen und saugt ab. Gesamtausbeute 6,6 g oder 60 Proz. der Theorie an krystallinischem und fast reinem Didepsid.

Zur Analyse wurde es in der 40fachen Menge kochendem Wasser gelöst und von einer geringen Trübung abfiltriert. Beim Abkühlen fiel das Depsid zuerst in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen; später folgte eine amorphe Masse, die sich aber nach dem Abfiltrieren durch Erwärmen mit wenig Wasser auf 100° rasch in Krystalle umwandeln ließ. Die so erhaltene, an der Luft getrocknete Substanz enthält Wasser, das beim Erhitzen auf 100° unter 15 mm Druck über P_2O_5 rasch entweicht. Seine Menge schwankte aber nach Art der Abscheidung. Ein Präparat (I), das durch bloße Abkühlung der wäßrigen Lösung erhalten und dementsprechend teilweise amorph war, enthielt ungefähr 1 Mol. Wasser, während ein anderes (II), das durch nachträgliches Erhitzen mit wenig Wasser ganz in den krystallinischen Zustand übergeführt war, nur halb so viel enthielt.

I. 0,292 g verloren 0,018 g.

II. 0,2399 g „ 0,0072 g.

	Ber. für	Gef.
	$C_{14}H_{10}O_7 + H_2O$ (308,1)	I II
H_2O	5,85	6,17 3,00

0,1747 g, getrocknet, gaben 0,3693 CO_2 und 0,0536 H_2O .

0,1692 g, „ „ 0,3595 CO_2 „ 0,0518 H_2O .

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_7$ (290,08)	Gef.
C	57,92	57,65
H	3,47	3,43

Das farblose, trockne Didepsid begann im Capillarrohr gegen 230° zu erweichen und schmolz bei 237 bis 239° (korr.) zu einer hellbraunen Flüssigkeit, in der eine schwache Gasentwicklung bemerkbar war.

Das krystallisierte getrocknete Didepsid ist in kaltem Wasser sehr viel schwerer löslich als die Protocatechusäure. Nach einer ungefähren Bestimmung verlangt es etwa 2500 Tle. Wasser bei Zimmertemperatur. Es löst sich leicht in Aceton und Methylalkohol, dann sukzessive schwerer in Essigäther und Äther, und ist fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

Eine in der Wärme hergestellte und rasch abgekühlte wäßrige Lösung gibt mit verdünnter Leimlösung sofort einen *starken* klebrigen Niederschlag und mit Chininacetatlösung auch bei starker Verdünnung einen sehr feinen Niederschlag, endlich mit Eisenchlorid eine ähnliche blaugrüne Färbung wie die Protocatechusäure selbst.

Dicarbomethoxygallussäure.

Wie schon bekannt, entsteht sie durch partielle Verseifung der Tricarbomethoxygallussäure.¹⁾ Wir haben die Darstellung etwas modifiziert und glauben dadurch ein reineres Produkt erhalten zu haben. 20 g feingepulverte Tricarbomethoxyverbindung werden in einer Woulfschen Flasche mit 10 ccm Wasser angerührt, auf 0° abgekühlt und unter Durchleiten von Wasserstoff und Umschütteln mit 58,2 ccm gekühlter 2 n-Natronlauge versetzt. Man läßt die klare Lösung 1 Stunde bei 20° stehen, tropft dann unter Umschütteln ungefähr 12 ccm 5 n-Salzsäure zu, bis die Reaktion eben sauer ist, entfernt den hierbei entstehenden gefärbten, flockigen Niederschlag durch Filtration und fügt dann noch so viel

¹⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2885 (1908).

5 n-Salzsäure zu, daß die Gesamtmenge 24 ccm beträgt. Das zuerst ausgeschiedene zähe Harz verwandelt sich beim häufigen Reiben am besten unter Zusatz einiger Impfkristalle und Abkühlen durch Eis im Laufe von 24 Stunden völlig in eine krystallinische Masse. Ausbeute etwa 13,3 g oder 80 Proz. der Theorie. Das gepulverte Rohprodukt wird zunächst mit einem Gemisch von 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 20 ccm Benzol 15 Minuten am Rückflußkühler ausgekocht und heiß filtriert, wobei eine schwer krystallisierende Verunreinigung in Lösung geht. Der Rückstand (12,5 g) wird in etwa 20 ccm warmem Methylalkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Wasser krystallinisch ausgeschieden. Durch Wiederholung des Verfahrens und Aufarbeiten der Mutterlaugen haben wir 8,4 g eines Präparates erhalten, das einen einheitlichen Eindruck machte.

0,1665 g (bei 100° und 15 mm getrocknet) gaben 0,2816 CO₂ und 0,0547 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₉ (286,08)	Gef.
C	46,14	46,13
H	3,52	3,68

Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden als früher, war aber wegen beginnender Zersetzung nicht konstant. Beim raschen Erhitzen begann schon gegen 165° die Sinterung und gegen 177° (korr. 180°) war unter Gasentwicklung völlige Schmelzung eingetreten. Die Substanz zeigte sich auch in Äther schwerer löslich als das frühere Präparat, ebenso war die Form der mikroskopischen Krystalle etwas anders. Sie entsprach sehr langgestreckten, an den Ecken abgerundeten Blättchen, die meist zu Aggregaten verwachsen waren. Verglichen mit dem früheren Präparate machte sie den Eindruck größerer Reinheit; ob sie aber wirklich ganz einheitlich und nicht etwa ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Dicarbomethoxygallussäuren war, ist vorläufig unbestimmt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir bereits die Methylierung durch Diazomethan

in Angriff genommen und durch Verseifung des hierbei entstehenden Produktes einen krystallisierten Körper gewonnen, der später beschrieben werden soll.

Digallussäure.

Ähnlich wie bei der Darstellung der Diprotocatechusäure werden 5 g Dicarbomethoxygallussäure im Wasserstoffstrom in 50 ccm Aceton und 17,5 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt und dazu rasch hintereinander 18,4 ccm n-Lauge und 6,6 g Tricarbomethoxygalloylchlorid, das in 30 ccm trockenem Aceton gelöst ist, zugegeben. Schließlich macht man schwach alkalisch, um den Überschuß des Chlorids zu zerstören, fügt nach 10 Minuten 87,5 ccm 2 n-Ammoniak und 20 ccm Wasser zu und hält die klare hellbraune Lösung im Wasserstoffstrom 4 Stunden bei 20°. Nun wird mit etwa 18 ccm 5 n-Salzsäure schwach angesäuert, mit Ammoniak wieder neutralisiert und bei stark vermindertem Druck auf etwa 30 ccm eingengt. Durch Ausschütteln mit Essigäther läßt sich jetzt der größere Teil des Carbaminsäuremethylesters und ein brauner Fremdkörper entfernen. Die wäßrige Lösung wird bis zur beginnenden Abscheidung des Salmiaks eingengt und mit 5 ccm 5 n-Salzsäure übersättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine dicke Gallerte ab, die nach 3 stündigem Stehen auf Eis abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird. Erhitzt man diese amorphe Masse mit einigen Kubikzentimetern Wasser zum Kochen, so verwandelt sie sich in feine, farblose Nadelchen (0,75 g), die nach dem Abkühlen filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Der Hauptteil der Digallussäure steckt in den Mutterlaugen. Sie werden wiederholt mit viel Essigäther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Essigäthers bleibt ein Sirup, der sich beim Aufkochen mit einigen Kubikzentimetern Wasser ebenfalls in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Auf diese Weise haben wir mit Verarbeitung aller Mutterlaugen noch 1,35 g krystallisierte Digallussäure gewonnen. Gesamtausbeute

also 2,1 g oder 37 Proz. d. Th. Zur völligen Reinigung wird das Produkt aus nicht zu viel kochendem Wasser umgelöst. Auch hier ist es nötig, den bei niedrigerer Temperatur ausfallenden amorphen Teil nachträglich durch Erhitzen mit wenig Wasser in die krystallinische Form umzuwandeln.

Zur Analyse wurde bei 100° unter 15 mm Druck über P_2O_5 getrocknet. Der Gewichtsverlust, den die lufttrockne Substanz dabei erfuhr, war wechselnd und betrug ungefähr 2 Proz.

0,1400 g	gaben	0,2655 CO_2	und	0,0414 H_2O .
0,2058 g	„	0,3914 CO_2	„	— H_2O .
0,1359 g	„	0,2585 CO_2	„	0,0407 H_2O .
Ber. für $C_{14}H_{10}O_9$ (322,08)		Gef.		
C	52,16	51,72	51,87	51,88
H	3,13	3,31	—	3,35

Die Digallussäure schmilzt gegen 275° (korr. 282°) unter Braunfärbung und Schäumen, also ebenso hoch wie das früher beschriebene, unreine Präparat.

Die krystallisierte Digallussäure ist in Wasser viel schwerer löslich als die Gallussäure. Nach einer ziemlich rohen Bestimmung braucht sie bei 22—23° ungefähr 950 Tle. Wasser, während für Gallussäure ungefähr 80 Tle. gefunden wurden. Auch in heißem Wasser ist der Unterschied recht groß. Sie löst sich leicht in Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol und Aceton. Von Essigäther braucht sie bei 23—25° ungefähr 350 Tle. und von Äther etwa 2000 Tle. Aus warmem Wasser krystallisiert sie gewöhnlich in feinen Nadeln.

Die wäßrige Lösung der Digallussäure gibt mit Eisenchlorid die bekannte blauschwarze Färbung, mit Leimlösung einen starken Niederschlag, und fällt Chininacetat noch in starker Verdünnung.

Nach der Struktur der Gallussäure kann ihr Didepsid in zwei Formen existieren. Obschon unser Präparat ziemlich hübsch krystallisiert war, so besteht doch keine volle Gewähr für seine Einheitlichkeit, da bekanntlich

Isomere von so hohem Molekulargewicht vielfach Mischkrystalle oder sonst schwer trennbare Gemische bilden. Wir halten deshalb eine besondere Untersuchung darüber für nötig und haben bereits die Methylierung mit Diazomethan in Angriff genommen.

Schließlich sagen wir Hrn. Dr. Wilhelm Schneider für Hilfe bei obigen Versuchen besten Dank.

Nach ähnlichen Methoden sind im hiesigen Institut noch folgende Depside dargestellt worden.

Von Hrn. Kurt Hoesch: Diferulasäure (Schmelzpunkt 241—242°), Di-o-cumarsäure (Schmelzp. 188—190°), Di- β -oxynaphthoesäure (Schmelzp. 245°), Feruloyl-p-oxymbenzoessäure (Schmelzp. 233°), α -Oxynaphthoyl-p-oxymbenzoessäure (Schmelzp. 246—247°).

Von Hrn. R. Lepsius: Disyringasäure (Schmelzpunkt 260°), Di-m-oxymbenzoessäure (Schmelz. 199°), Syringoyl-p-oxymbenzoessäure (Schmelzp. 208°), p-Oxybenzoylsyringasäure (282—284°), m-Oxybenzoyl-p-oxymbenzoessäure (Schmelzp. 239—240°), p-Oxybenzoyl-m-oxymbenzoessäure (Schmelzp. 254°).

(Geschlossen den 29. September 1911.)

Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerung
zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid, und zur
Kenntnis der dabei ins Spiel kommenden
katalytischen Wirkungen;

von *R. F. Brunel*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität in
Syracuse, N. Y., U. S. A.]

(Eingelaufen 29. Juli 1911.)

Als erster Stufe später noch weiter fortzusetzender Versuche zur Ermittlung der Änderung der freien Energie bei einigen Reaktionen zwischen organischen Verbindungen von verhältnismäßig einfacher Struktur, habe ich mich seit einiger Zeit mit der Untersuchung der zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid stattfindenden, umkehrbaren intramolekularen Umlagerung beschäftigt. Eine Bestimmung des zwischen diesen beiden Verbindungen beim Gleichgewicht bestehenden quantitativen Verhältnisses würde eine Berechnung des Unterschieds in ihrem Gehalt an freier Energie ermöglichen, welch' letztere weiterhin als Maß des Unterschieds in der von den Radikalen Iso- und Tertiärbutyl auf das Bromatom ausgeübten Affinität gelten würde.

Übereinstimmende Resultate sind nach ziemlich großen Schwierigkeiten erhalten worden durch mehrstündiges Erhitzen von Iso- bzw. Tertiärbutylbromid in zugeschmolzenen Röhren im Schießofen bei 260°, wobei Mischungen der beiden Bromide entstehen, die ungefähr 90 Proz. tertiäres Bromid enthalten, wie schon a. a. O. veröffentlicht worden ist.¹⁾ Diese Bestimmung ermöglicht aber nicht die erwünschte Berechnung der freien Energie, denn es ist keineswegs als unzweifelhaft vorauszusetzen, daß die beiden Verbindungen bei höherer Tem-

¹⁾ Brunel, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1000 (1911).

peratur eben in diesem selben Verhältnis existieren. Als erste Schwierigkeit ist hervorzuheben, daß bei jener hohen Temperatur die Bromide teilweise in Isobutylen und Bromwasserstoff dissoziiert sind, woraus folgt, daß die Ermittlung des Gleichgewichts eine Kenntnis des Dissoziationsgrades sowohl als auch der Natur der durch Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte gebildeten Bromide fordert. Der Versuch diese Fragen zu lösen hat mich zu einer Untersuchung des genauen Mechanismus dieser Umwandlung geführt, welche allerdings bei weit niedrigeren Temperaturen als 280° auch stattfindet; jene Temperatur wurde aber deswegen gewählt, weil sie einer raschen Erreichung des Gleichgewichts günstig ist.

Diese Umlagerung ist von Eltekoff¹⁾, Faworsky²⁾ und in neuerer Zeit auch von Michael und Leupold³⁾ untersucht worden. Eltekoff hat zwar darauf hingewiesen, daß die Reaktion, vom Isobutylderivat ausgehend, keine vollständige ist; unumstößlich wurde aber die Umkehrbarkeit dieser und anderer ähnlicher Umwandlungen erst von Faworsky nachgewiesen. Eltekoff hat zunächst angenommen, daß die Umlagerung auf die Dissoziation der Haloide in Isobutylen und Bromwasserstoff und darauffolgende Wiedervereinigung derselben zurückzuführen sei, und er hat das Vorkommen solcher Dissoziation bei höheren Temperaturen bestätigt. Wenn auch diese Erklärung eine Zeitlang dadurch fraglich war, daß die Umlagerung bei weit niedrigeren Temperaturen stattfindet, als jenen, wobei die Dissoziation zu bestätigen war, ist diese Schwierigkeit später durch Befunde von Menschutkin und Konowaloff⁴⁾ bzw. von Konowaloff⁵⁾ beseitigt worden, wonach die Disso-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1258 (1873) und 8, 1244 (1875).

²⁾ Diese Annalen 354, 325 (1907).

³⁾ Diese Annalen 379, 263 (1911).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1361 (1884).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2808 (1885).

ziation der Alkylbromide, speziell der Tertiärbutyl- und Tertiäramylverbindungen, durch den Einfluß solcher Materialien wie Asbest, Glaspulver, oder durch die Wände des Gefäßes eine starke Beschleunigung erfährt. Eine solche Dissoziation könnte also bei den Umlagerungsversuchen wohl vorkommen. Trotzdem Meyer und Pond¹⁾, welche die Versuche von Menschutkin und Konowaloff wiederholten, ihre Ergebnisse gar nicht bestätigen konnten, hat Faworsky diese Erklärung des Umlagerungsverlaufs angenommen und sogar selbst einige ähnliche Fälle der Katalyse den bekannten hinzugefügt.²⁾

Michael und Leupold haben aber, auf neue Untersuchungen gestützt, einen wesentlich verschiedenen Standpunkt eingenommen. Nach zahlreichen Versuchen mit mancherlei katalytischen Agenzien vermochten sie keinerlei Einfluß weder auf den Grad noch die Geschwindigkeit der Dissoziation auszuüben. Hierdurch meinen sie die Resultate Konowaloffs sehr in Frage gestellt zu haben. Außerdem können sie, ebenso wie Eltekoff, keine Dissoziation bei den niedrigen Temperaturen beobachten, bei denen die Umlagerung stattfindet. Daher nehmen sie an, daß der Umlagerungsprozeß als intramolekular und der Dissoziationszustand nicht als eine Zwischenstufe zu betrachten sei. Indem sie aber zu dem Schluß kommen, daß keine katalytische Wirkung möglich ist, finden sie sich vor eine neue Schwierigkeit gestellt, die einer Erklärung bedürftig ist.

Sie finden nämlich, daß die bei Temperaturen von 100—262° gebildeten Gemische dieser Bromide annähernd 74 Proz. Tertiär- bzw. 26 Proz. Isobutylbromid enthalten, woraus nach der allgemein angenommenen Theorie hinsichtlich der Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von den Reaktionsgeschwindigkeiten zu folgern wäre, daß das Isobutylderivat ungefähr dreimal so schnell wie das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1623 (1885).

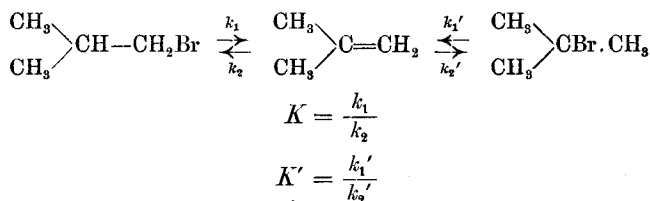
²⁾ Diese Annalen 354, 334 (1907).

tertiäre isomerisiert wird. Ihre Beobachtungen über die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die beiden Bromide sich diesem Gleichgewichtszustand nähern, zeigen aber, daß der Unterschied in den Geschwindigkeiten viel größer ist als der eben erwähnte Betrag, denn das Iso-derivat wird bei verschiedenen Temperaturen mehrere hundertmal so schnell wie das tertiäre umgelagert, d. h. die Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren, aus Versuchen entnommen, die von den reinen Bromiden ausgehen, haben ein solches Verhältnis zueinander, daß beim Gleichgewichtszustand der Betrag des Tertiärbromids ungefähr 100 Proz. statt der beobachteten 74 Proz. sein sollte. Um diesem Widerspruch zu entgehen, äußern sie eine neue Ansicht über das Wesen des Gleichgewichts bei solchen intramolekularen Umlagerungen, wonach der Gleichgewichtspunkt nicht dadurch bedingt ist, daß zwei entgegengesetzte Reaktionen dort in gleichem Betrage verlaufen (denn die gefundenen Geschwindigkeiten stimmen mit jener Annahme nicht überein), sondern vielmehr jeder chemische Umsatz aus unbekannter Ursache bei dem Gleichgewichtspunkt aufhöre — das Gleichgewicht ist „statisch“ statt „dynamisch“. Isobutylbromid erleidet Umlagerung in das Tertiärderivat, bis das letztere 74 Proz. des Gemisches bildet, dann hört der Umsatz auf.

Diese ungewöhnliche Hypothese eines „statischen Gleichgewichts“ wird aber durch die unten zu beschreibenden Versuche *ganz unnötig*. Die Hypothese ist offenbar auf der *Annahme des gänzlichen Fehlens irgendwelcher katalytischer Wirkungen als unerläßlicher Grundlage* aufgebaut; und wenn es auch schwierig erscheint, einen mit diesen Verbindungen ausführbaren Versuch zu erdenken, welcher als endgültige Widerlegung dieser Hypothese zu gelten vermag, so werde ich doch zeigen, daß starke katalytische Wirkungen sich nicht nur als möglich, sondern in meinen Versuchen als unvermeidlich erweisen, und daß sie auch solcher Art sind, alle beobachteten und scheinbar anomalen Tatsachen zu er-

klären, ohne daß es einer einzigen neuen Annahme bedürfte. Wenn auch der Beweis der katalytischen Mitwirkung der Wände des Gefäßes zwar nur für meine eigenen Versuche streng gültig ist, wird es doch leicht sein zu zeigen, daß die hier gültige Erklärung auch mit keiner der von Michael und Leupold mitgeteilten Tatsachen im Widerspruch steht und daher bei ihren Versuchen angewandt werden kann. Im Falle einer so außergewöhnlichen Annahme wie der eines „statischen Gleichgewichts“ wird es *wohl genügen, sie als unnötig nachzuweisen*.

Zunächst wird es zweckmäßig sein, die Geschwindigkeitskoeffizienten zu berücksichtigen, welche unter der Annahme der Dissoziation in Isobutylen und Bromwasserstoff als Zwischenstufe bei dieser Umlagerung in Betracht kommen. Die betreffenden Umsätze lassen sich durch folgendes Schema wiedergeben, worin die kleinen Buchstaben Geschwindigkeitskoeffizienten und die großen Gleichgewichtskonstanten darstellen.



Der Endzweck dieser Untersuchung war die Bestimmung des Quotienten $\frac{\text{tertiäres Bromid}}{\text{Isobromid}} = K_m = \frac{K}{K'}$. Von welchen Geschwindigkeitskoeffizienten hängt nun der Wert von K_m ab? Augenscheinlich nicht unmittelbar oder ausschließlich von dem Quotienten $\frac{k_1}{k_1'}$, d. h. von den Dissoziationsgeschwindigkeiten der beiden Haloide, sondern vielmehr von dem Verhältnis von $\frac{k_1}{k_2}$ zu $\frac{k_1'}{k_2'}$. Daraus ist leicht zu sehen, daß es möglich ist, die zwei Dissoziationsgeschwindigkeiten beliebig stark zu ver-

ändern, z. B. durch Katalyse, und zwar die beiden in verschiedenem Grad, ohne den Wert von K_m zu beeinflussen, vorausgesetzt nur, daß das katalytische Agens beide entgegengesetzte Reaktionen, wie es gewöhnlich der Fall ist, gleich stark beeinflußt; d. h. auf k_1 und k_2 oder k'_1 und k'_2 gleich stark wirkt. Das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ zu $\frac{k'_1}{k'_2}$ wäre dadurch nicht verändert.

Übrigens, wenn durch Erhitzen eines der Bromide ein Reaktionspaar (k_1 und k_2 oder k'_1 und k'_2) katalytisch beschleunigt wird, das andere dagegen nicht, so kann der Dissoziationsprozeß wohl rasch vor sich gehen, während der Gleichgewichtszustand sich nur langsam herstellt.

Ferner wird sich während der Abkühlung Gelegenheit zu großen Schwankungen in den relativen Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Bromide bieten, so daß ganz verschieden zusammengesetzte Mischungen der Bromide nach der Abkühlung gefunden werden können bei Versuchen, wo derselbe Gleichgewichtszustand bei höheren Temperaturen vermutlich besteht. Bei Versuchen im Gaszustand steht der Wert von K_m also in keinem konstanten Verhältnis zu den im Endprodukt durch Analyse bestimmten Mengenverhältnissen der beiden Bromide.

Meine Versuche sind sämtlich im Gaszustand ausgeführt worden, mit der selbstverständlichen Ausnahme, daß am Anfang und Ende Flüssigkeit vorhanden war, was, wie unten ersichtlich wird, nicht zu vernachlässigen ist. Als Gefäße kamen zunächst Bombenrohre von etwa 275 ccm Inhalt zur Anwendung, wie schon a. a. O. beschrieben.¹⁾ Doch die allermeisten hier mitgeteilten Versuche wurden mittelst eines speziell konstruierten Apparates angestellt, welcher es ermöglichte, die Dampfdichte zu bestimmen, den Dissoziationsgrad beliebig lange zu beobachten, und eine genügend große Menge (2—4 g) des Materials zu gebrauchen, um eine Analyse nach dem

¹⁾ Brunel, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1004 (1911).

Versuch zu ermöglichen. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Glasballon von 1131 ccm Inhalt, in welchem die Substanz verdampft und der von ihr ausgeübte Druck gemessen wurde. In diesem Apparat habe ich eine große Anzahl katalytischer Wirkungen beobachtet, bloß durch den wechselnden Grad der Sauberkeit der Wände des Ballons hervorgerufen¹⁾, aber ohne Einführung irgend einer fremden Substanz. Die katalysierende Wirkung dieser Wände scheint ihrer Sauberkeit proportional zu sein. Die beobachteten Fälle der Katalyse können in den folgenden Hauptsätzen zusammengefaßt werden:

A. Die Dissoziations- (und Umlagerungs-)geschwindigkeit des Iso- bzw. des Tertiärbutylbromids ist *starker Veränderung durch katalytische Wirkungen fähig*.

Ohne Ausnahme haben beide Bromide nach kurzer bzw. längerer Erhitzung Dissoziation erlitten. In der Geschwindigkeit derselben aber sind große Schwankungen bemerkt worden. Im Falle des Isobutylbromids ist dies beim Vergleich der Angaben der Tabellen VII, VIII, IX bei 150°, V, VI bei 184°, I, II, III bei 220° und VIII, IX bei 275° ersichtlich. Der auffallendste Unterschied ist vielleicht derjenige der Tabellen II und VII, wo bei ersterer der Dissoziationsgrad nur 7 Proz. bei 221° beträgt, während derselbe in der letzteren, mit einem Teile desselben Präparates, nach 5 Minuten bei 150° schon 21 Proz. erreicht hatte. Dazu kommt noch aus IX der Wert von nur 3 Proz. bei 275°, obwohl das Präparat hier allerdings nicht dasselbe war.²⁾

Diese Unterschiede sind beim Tertiärbromid zwar weniger ausgeprägt, sie fehlen aber keineswegs, wie aus den Tabellen XI, XII, XIII bei 220°, und aus der ver-

¹⁾ Konowaloff hat darauf aufmerksam gemacht [Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2821 (1885)], daß bei Dampfdichtebestimmungen in Glasgefäßen von großer Oberfläche die Reinheit derselben von großem Einfluß auf die Dissoziationsgeschwindigkeit sein kann.

²⁾ Siehe Anmerkung bei Tabelle IX.

schiedenen zur Erreichung des maximalen Dissoziationsgrades nötigen Zeit in X und XI zu entnehmen ist.

B. Zweitens ist von Interesse, daß nach Erhitzung eines der Bromide, bis es mehr oder minder dissoziiert ist, die Dissoziationsprodukte bei der Wiederabkühlung auf 100° *fast ganz unvereinigt bleiben*, selbst wenn die Erhitzung kurz gewesen ist; die Wiedervereinigung derselben geht sehr langsam vor *[sich bei 100° oder bei jeder Temperatur oberhalb derjenigen, bei der die Flüssigkeit im Ballon sich verdichtet]*. Selbst wenn, wie in III, die Dissoziation rasch stattfindet, bleibt diese Eigentümlichkeit bestehen. Der Gang dieser Vereinigung bei Versuchen mit Isobutylbromid ist in IV zu verfolgen, mit dem tertiären Bromid in X und XI. Einige Schwankungen sind beim letzteren zu bemerken, aber die Vereinigung ging meistens schneller als beim ersteren. Diese Verzögerung schreibe ich einer durch geringe Zersetzung auf der katalysierenden Oberfläche gebildeten schützenden Schicht zu.¹⁾ Nur in einem einzigen Falle geschah die Vereinigung praktisch momentan und dafür kann ich keine besondere Erklärung bieten, wenn es nicht etwa der niedrigen Temperatur und der kurzen Dauer des Erhitzens zuzuschreiben ist.²⁾ Der hemmende Einfluß macht sich besonders bemerkbar, wenn ein zweiter Versuch ohne vorherige Reinigung des Gefäßes mittelst Schwefelsäure-Bichromat-Gemisches ausgeführt wird, denn weder Alkohol noch Äther genügt, die schützende Schicht zu entfernen. Einer solchen bloßen Äther-Ausspülung folgte jedesmal ein langsamer Dissoziationsverlauf wie in den oben zitierten Tabellen. In II z. B. war eine

¹⁾ Konowaloff erwähnt besonders (a. a. O. S. 2827), daß mit einer einzigen Ausnahme keine solche Wirkung bei seinen Versuchen zu bemerken war.

²⁾ Noch bei einem anderen in neuerer Zeit ausgeführten Versuch habe ich eine solche, wenn auch nicht momentan, so doch ungewöhnlich rasch stattfindende Vereinigung beobachtet, wobei gleichfalls die Ursache nicht leicht zu ersehen ist.

geringe bräunliche Schicht, nach mehreren Versuchen angesammelt, innerhalb des Ballons sichtbar. Zu erwähnen ist übrigens, daß ich keinen deutlichen Unterschied im Verhalten verschiedener Präparate des Bromides habe bemerken können.

C. Derselbe Katalysator wirkt nicht gleich stark auf das Verhalten der beiden Bromide.

Der Zustand des Gefäßes, was Sauberkeit betrifft, ist auf die Dissoziationsgeschwindigkeit des Isobutylbromids von weit größerem Einfluß als auf die des tertiären, wie beim Vergleich der Tabellen II und III mit XI, XII und XIII zu ersehen ist, wo die Schwankungen bei ersterem (beim Iso-) viel größer sind als bei letzterem (beim tertiären Bromid). Und zwar verhält es sich noch so, daß bei sehr reiner Oberfläche (III, IV, XIII) das Isobutyl-, bei geschützter Oberfläche (IX, XIV) das Tertiärbutylbromid leichter dissoziiert wird. Dies wird noch deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß in meinem Apparate das Isobromid manchmal merklich schneller als das tertiäre dissoziiert, während, so viel ich weiß, früher stets das Gegenteil beobachtet worden ist.¹⁾ Der relative Einfluß des Katalysators ist offenbar in meinen Versuchen ganz anders als in denen von Michael und Leupold, denn sie konnten *auf keine Weise irgendwelche Dissoziation des Isobutylbromids hervorrufen*, während andererseits die Dissoziation des tertiären Bromids immer nach 30 Minuten seine Grenze erreichte. Eine ähnliche Umkehrung des katalytischen Einflusses ist von Konowaloff²⁾ bemerkt worden; er fand, daß ohne Zusatz eines Katalysators in seinem Dampfdichteapparate das n-Propyl- leichter als das i-Propylbromid dissoziierte, während sich bei Gegenwart eines katalytischen Agens gerade das Entgegengesetzte

¹⁾ Vgl. Eltekoff, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1244 (1875) und Roozeboom, ebenda 14, 2396 (1881); auch Michael und Leupold a. a. O.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2830 (1885).

ergab. Daher scheint es unzweifelhaft, daß *selbst Reaktionen, die einander so ähnlich sind wie diese, nicht denselben katalytischen Einwirkungen unterworfen sind.*

D. Wenn bei höherer Temperatur, im Gaszustand, keine Dissoziation sogleich bzw. nach kurzer Zeit zu bemerken ist, wie bei der gewöhnlichen Methode der Dampfdichtebestimmung, so liegt Grund zur Vermutung vor, daß solche Dissoziation später doch immer stattfindet; und ich habe keinen Fall angetroffen, *wo die Umlagerung sicher ohne Dissoziation geschehen ist.* Bei den in II und IX gegebenen Versuchen wäre die Dampfdichte normal, nach den gebräuchlichen Methoden bestimmt, doch sind diese offenbar nur als Fälle einer sehr langsamen Dissoziation zu betrachten.

Michael und Leupold wollen einige Abweichungen von dem Wert von 74 Proz. tertiären Bromids beim Gleichgewichtspunkt bei höheren Temperaturen durch die Annahme einer *erst dort* stattfindenden Dissoziation erklären. Bei meinen Versuchen aber gibt es keinen wesentlichen Unterschied im Verhalten der Bromide bei höherer und bei niedriger Temperatur, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß bei allen Versuchen eben solche Dissoziation eventuell vorkommt. Die Feststellung dieses Satzes wäre für die Schlüsse von Michael und Leupold äußerst wichtig, denn die Dauer ihrer Umlagerungsversuche im Gaszustand war immer viel größer, als die der Dampfdichtebestimmungen, durch welche sie das gänzliche Fehlen der Dissoziation haben bestätigen wollen.

E. *Die Oberfläche der Flüssigkeitsphase, wenn dieselbe vorhanden ist, übt einen starken katalytischen Einfluß aus, scheinbar aber viel mehr auf die Dissoziations- und Vereinigungsgeschwindigkeit als auf die Umlagerung als solche.*

Michael und Leupold erbringen zahlreiche Beweise für die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Größe der Flüssigkeitsoberfläche und sie geben außerdem an, daß Dissoziation bei einigen Dampfdichtebestimmungen beobachtet wurde, wo das

Isobutylbromid langsam verdampfte, so daß bei verhältnismäßig hohen Temperaturen noch etwas Flüssigkeit vorhanden war. Dafür soll nach ihnen eine teilweise, durch den katalytischen Einfluß der Oberfläche bedingte Umwandlung in das leicht dissoziierende tertiäre Bromid verantwortlich sein. A priori ist es aber gleichberechtigt, einen katalytischen Effekt auf die Dissoziationsgeschwindigkeit und dadurch mittelbar auf den Umlagerungsprozeß anzunehmen, und für die größere Wahrscheinlichkeit der letzteren Annahme kann ich einige Beweise beibringen. Nach dieser letzteren Annahme wäre es nämlich zu erwarten, daß dasselbe Agens gleichfalls auf die Wiedervereinigung des Bromwasserstoffs und Isobutylens katalytisch einwirken würde, und hierfür stehen zahlreiche Belege zur Verfügung. In mehreren Versuchen (IV, VI, VIII, XIV, XV), wo diese Vereinigung nur sehr langsam bei 90—100° vor sich ging, *stieg deren Geschwindigkeit merklich, sobald die Flüssigkeit anfang sich im Ballon zu verdichten*. Einige in meinem Laboratorium ausgeführte, aber noch nicht veröffentlichte Versuche über die Addition von HBr an Isobutylene zeigen, wie zu erwarten war, daß die Schnelligkeit dieser Addition bei Zimmertemperatur viel geringer ist als bei 100°; doch erhöhte sich diese Geschwindigkeit in den oben zitierten Versuchen, in XIV und XV, enorm, sobald die Temperatur bis zum Verdichtungspunkt des Bromids unter dem existierenden Druck gefallen war. Demnach scheint die Annahme wohl berechtigt, daß *der Dissoziationsprozeß gleichfalls durch die Flüssigkeitsoberfläche beschleunigt wird*.

Weiter ist zu bemerken, daß in denjenigen meiner Versuche, wo der Dissoziationsgrad verhältnismäßig klein ist, der Prozentgehalt an gebildetem tertiärem Bromid stets ein wenig größer ausfällt als ersterer. Michael und Leupold würden vielleicht diese Dissoziation dem gebildeten tertiären Bromid zuschreiben; doch wäre diese Erklärung hier nicht aufrecht zu erhalten, denn

das tertiäre Bromid ist in meinem Apparat das weniger leicht dissoziierbare von beiden. Die entgegengesetzte Annahme der Bildung des tertiären Bromids infolge der Dissoziation ist von vornherein gleich wahrscheinlich und stimmt mit allen anderen hier beschriebenen Tatsachen überein. Wenn auch die Reaktion dabei in der Gasphase vor sich gehen würde, so wäre ihre Geschwindigkeit dennoch bestimmt durch die Größe der Flüssigkeitsoberfläche, an welcher die Dissoziation und Vereinigung stark beschleunigt sind. Daraus folgt, wie ebenfalls von Michael und Leupold bewiesen wurde, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit auch von der Größe des Gasraumes über der Flüssigkeit unabhängig ist, im Falle eben die letztere vorhanden ist.

Es bleibt noch übrig, einige bei den Umlagerungsversuchen beobachtete Schwankungen und Unstimmigkeiten zu besprechen. Zunächst scheint es überraschend, daß bei den Versuchen von Michael und Leupold die bei und ohne Gegenwart der flüssigen Phase gebildeten Gemische der Bromide dieselbe Zusammensetzung besitzen. Da die Gleichgewichtslage in der Gasphase von der Gegenwart oder Abwesenheit der Flüssigkeit unabhängig sein muß, so sollten die Mengenverhältnisse der beiden Bromide in der Flüssigkeitsphase eine Funktion ihrer relativen Dampfdrucke im vorhandenen Gemisch sein. Die analytische Methode von Michael und Leupold ist aber zu ungenau, einen geringen Unterschied in den beiderseitigen Resultaten (mit der flüssigen Phase und ohne dieselbe) zu konstatieren; übrigens kann der Dampfdruck der beiden Bromide so nahe gleich sein, daß nur ein kleiner Unterschied zu erwarten wäre. Andererseits aber kann die Übereinstimmung bloß zufällig sein, da der Wert beim Gaszustand von den veränderlichen relativen Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Bromide bei der Abkühlung abhängig ist. Bei meinen Versuchen (I, III, IV, VI, VIII) sind bedeutend größere Schwankungen in der Zusammensetzung der

Produkte zu bemerken als in denjenigen von Michael und Leupold.

Andererseits wurde in meinen über die Gleichgewichtsbestimmung bei 280° schon veröffentlichten Versuchen durchgängig der Wert von 91 Proz. Tertiärbromid gefunden. Im unten beschriebenen Apparat aber wurden, vom tertiären Bromid ausgehend, ausnahmslos (bei 275°) ungefähr 94 Proz. gefunden. Ferner ergab sich aus einigen Versuchen mit Bombenrohren (siehe unten), ebenfalls vom tertiären Bromid ausgehend, der Wert von 83 Proz., und in einigen Fällen bei Gegenwart von Asbest sogar 72 Proz. Diese Schwankungen, diejenigen mit Asbest ausgenommen, wurden seinerzeit auf Unreinigkeiten zurückgeführt. Dieser Prozentgehalt hängt aber, wie oben dargelegt, von der Vereinigung der Dissoziationsprodukte ab, und für den Schluß, daß die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Bromide untereinander stark variieren können, habe ich oben auf zwingende Anzeichen aufmerksam gemacht.

Es sei weiter erwähnt, daß bei noch nicht abgeschlossenen Versuchen über die Addition von HBr an Isobutylen, wobei Gemische der schon vorher getrennt auf eine bestimmte Temperatur erhitzten Gase durch ein Rohr von derselben Temperatur geleitet wurden, das Reaktionsprodukt bei 100° mit dem einen Apparat 93 Proz. tertiäres Bromid enthält, mit einem anderen aber 96 bis 100 Proz. Dies muß meines Erachtens auf einen katalytischen Einfluß des Glases zurückgeführt werden. Auch bei 150° variiert die Zusammensetzung des Produktes mit ersterem Apparat zwischen 84—94 Proz.

Die nächstliegende Annahme wäre wohl folgende: wenn der Gehalt an tertiärem Bromid seinen höchsten Wert erreicht, bilden sämtliche Dissoziationsprodukte bei ihrer Vereinigung dieses Bromid, d. h. K_2 ist im Vergleich mit k_2 sehr groß. Diese Annahme stimmt mit der Tatsache überein, daß in den Bombenrohren von 275 cm Inhalt etwas weniger tertiäres Derivat (91 Proz.) ge-

bildet wird als im Dampflichteapparat von 1131 ccm Inhalt, wo natürlich ein höherer Grad der Dissoziation bestehen müßte und wo in Wirklichkeit 94 Proz. tertiäres Bromid gefunden wurden.¹⁾ Im Falle der niedrigeren Werte (wie z. B. bei III, VI, VIII u. a.) wird eine veränderliche Menge Isobutylbromid gleichzeitig gebildet. Es scheint, daß die Fähigkeit, eine konstante Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei Versuchen im Gaszustand zu erhalten, nur die Einhaltung gleichförmiger katalytischer Wirkungen bedeutet.

Es scheint mir demnach, daß die Existenz der oben zitierten bedeutenden katalytischen Wirkungen den Begriff eines „statischen Gleichgewichts“ seiner letzten Stütze beraubt. Wie schon ausdrücklich betont, ist die Möglichkeit, einen normalen Wert für die Dampflichte eines solchen Alkylbromids zu erhalten, kein Beweis dafür, daß nach mehrstündigem Erhitzen, wie in den Versuchen von Michael und Leopold im Gaszustand, keine Dissoziation stattfindet; und der weitere Nachweis, daß die Dissoziation wahrscheinlich an der Flüssigkeitsoberfläche stark beschleunigt wird, bildet das letzte Glied der Beweiskette zugunsten des Dissoziationszustandes als wesentlicher Zwischenstufe bei dieser Umlagerung.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Alkylbromide.

Diese waren wie früher aus den sorgfältig gereinigten Alkoholen mittelst HBr dargestellt.²⁾ Die Konstanten der angewendeten Präparate des Isobutyl-

¹⁾ Ich hoffe in nächster Zeit Resultate veröffentlichen zu können, aus welchen eine Berechnung der betreffenden Dissoziations- und Gleichgewichtskonstanten bei 220° und 275° möglich sein wird.

²⁾ Brunel, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1003 (1911).

bromids seien hier angegeben und diese werden unten bei den Tabellen mittelst Buchstaben bezeichnet.

Früher wurde gefunden: Siedepunkt $91,1 - 91,5^\circ$, $D_{\frac{25}{4}}^{\frac{25}{4}} = 1,2623$.

Präparat	Siedep.	$D_{\frac{25}{4}}^{\frac{25}{4}}$
A	$91,1 - 91,5^\circ$	1,2628
B	$91,1 - 91,4$	1,2612
C	$91,4 - 91,7$	1,2622
D	$91,1 - 91,6$	—

Das Tertiärbutylbromid enthielt, nach Analysen, die durch Zersetzung gewogener Mengen mittelst kalten Wassers und Titrierung des gebildeten Bromwasserstoffs mit Kalilauge ausgeführt wurden, 99,54 bzw. 99,64 Proz. C_4H_9Br .

Die Gemische der beiden Bromide wurden wie früher beschrieben analysiert.

Versuche in Bombenrohren.

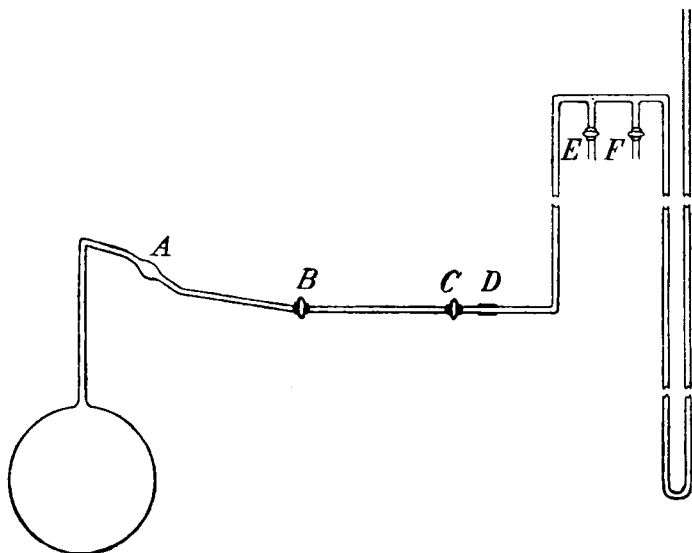
Die folgenden Versuche rühren aus dem früheren Teil der Untersuchung her. Sie stellen nach meiner

Isobutylbromid, Temp. $275^\circ C$				Tertiärbutylbromid, Temp. $275^\circ C$			
Dauer d. Erhitz.	Katal. Agens	Proz. tert. Bromid	Proz. C_4H_9Br	Dauer d. Erhitz.	Katal. Agens	Proz. tert. Bromid	Proz. C_4H_9Br
$2\frac{1}{2}$ Std.	—	82,3	101,0	8 Std.	—	85,7	99,2
	—	82,8	100,5		—	85,1	98,5
8 „	—	87,8	100,0	11 „	—	88,5	99,6
	—	87,8	100,6		—	89,1	100,4
8 „	—	90,0	—	15 Min.	Platin.	88,3	—
	—	89,8	—		Asbest	88,9	—
$9\frac{3}{4}$ „	—	89,4	99,9	25 „	Platin.	89,2	—
	—	89,5	99,5		Asbest	89,9	—
$2\frac{1}{2}$ „	Asbest	74,3	101,0	—	—	—	—
	—	74,9	101,4		—	—	—
15 Min.	Platin.	76,2	—	—	—	—	—
	Asbest	75,7	—		—	—	—
25 „	Platin.	86,3	—	—	—	—	—
	Asbest	86,3	—		—	—	—

Meinung das Resultat verschiedener relativer Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren während der Abkühlung der Rohre dar. Bei den späteren Versuchen erwies sich 3—4 stündiges Erhitzen als mehr als genügend um das Gleichgewicht herzustellen. Nur beim allerersten Versuch daher könnte die kurze Dauer des Erhitzens für den niedrigen Wert verantwortlich gemacht werden. In einigen Fällen wurde eine kleine Menge von reinem ausgeglühtem Asbest, in anderen von platiniertem Asbest dem Rohr zugesetzt.

Methode der Dampfdichtebestimmung.

Um die Dampfdichte dieser Bromide zu bestimmen und darauf eine Analyse des Materials ausführen zu können, wurde der hier abgebildete Apparat konstruiert.



Der Inhalt des Ballons ist 1131 ccm bei 25°. Die angesetzte Capillarröhre hat bis an den Glashahn *B* eine lichte Weite von 0,5 mm, und von *B* an 1,5 mm; das Manometer, bei *D* mittelst Gummischlauches befestigt, ebenfalls von 1,5 mm. Die zwei Glashähne *B* und *C*

dienen dazu, die Einführung des Materials ohne Zufuhr von Luft zu ermöglichen bzw. zum späteren Hineinbringen eines von dem Kügelchen *A* bis an einen Punkt mitten zwischen *B* und *C* reichenden Quecksilberfadens. Nach dem Entleeren und Wägen des Apparates läßt man eine roh abgewogene Menge des Bromids, durch Öffnen beider Hähne, langsam eintreten, bis der äußere Meniskus gerade innerhalb *C* steht. Durch Entfernung des Hahnes *C* wird das daran anhaftende Bromid weggeblasen; nach Wiedereinsetzen desselben läßt sich *B* öffnen und die Röhre von *C* bis zu dem Ballon durch sorgfältiges Erwärmen trocknen. Dann wird *B* geschlossen und die eingeführte Menge Bromid durch Wägung bestimmt. Nach Wiedererwärmung der Capillarröhre zum Schutz gegen irgendwelche Verdichtung der Flüssigkeit läßt man den Quecksilberfaden hineinziehen und verbindet den Apparat mit dem Manometer. Die Hähne *E* und *F* stehen mit Luftreservoirs unter stark vermindertem bzw. erhöhtem Druck in Verbindung, und die Messung des Druckes wird so ausgeführt, daß man den Druck im Manometer und in den vermittelnden Röhren so einstellt, daß beim Öffnen der Hähne *B* und *C* keine Bewegung des Fadens sich bemerkbar macht. Unter günstigsten Umständen sind die Ablesungen bis auf 1—2 mm genau, doch hat sich jene Genauigkeit nicht immer erreichen lassen. Die Höhe zwischen den Enden des im Capillarstück *A*—*C* liegenden Fadens wird mittelst eines Fernrohrs abgelesen und danach die Manometerablesung berichtigt. Die Temperatur des Quecksilbers und der Barometerstand werden gleichzeitig abgelesen und der Druck auf den Wert bei 0° C reduziert.

In den unten stehenden Tabellen wird der Wert von $P_{\text{ber.}}$, welches die eventuelle Größe des Druckes unter der Annahme keiner Dissoziation darstellt, mittelst folgender Formel berechnet, in der D die auf Wasserstoff zurückgeführte Dichte des Butylbromiddampfes, g_s das Gewicht des angewendeten Bromids, g_H das Gewicht

eines Liters Wasserstoff, V das Volumen des Ballons bei der betreffenden Temperatur, und t die Temperatur bedeutet:

$$P_{\text{ber.}} = \frac{g_s}{D \cdot g_H \cdot V} \cdot \frac{273 + t}{273} \cdot 760 \quad \text{oder} \quad P_{\text{ber.}} = g_s (273 + t) \cdot \frac{760}{273 D \cdot g_H \cdot V}$$

worin der letztere Bruch zu einer Konstante des Apparates bei verschiedenen Temperaturen wird. Die Änderung von V mit der Temperatur ist mit hinreichender Genauigkeit unter der Annahme zu berechnen, daß die Volumzunahme dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases proportional sei. Diese Korrektur beträgt bei 275° nur etwa 0,5 Proz.

Der Ballon wurde in einem speziell konstruierten Bade nach Lothar Meyer erhitzt, wobei sich die Temperatur durch einen am Boden 200—500 mal pro Minute sich drehenden Rührer möglichst gleichmäßig halten ließ. Zur Regulierung der Temperatur wurde keine automatische Vorrichtung angewendet, aber sie ließ sich mittelst eines Gasdruckregulators nach Moitessier, nachpassender Einstellung desselben, leicht bis auf 1° konstant halten. Die Capillarröhre ragte durch den Deckel des Bades hinaus, und die Thermometer wurden von oben hineingesetzt. Bei Temperaturänderung wird der Druck überraschend rasch konstant, meistens nach 1—3 Minuten, selbstverständlich, wenn keine Änderung des Dissoziationsgrades eintritt. In einigen Fällen zeigen die angegebenen Daten die Zeitdauer zwischen der Erreichung der Temperatur und der ersten Druckablesung an. Diese Verzögerung wurde mehr durch Schwierigkeiten bei der Temperaturregulierung, als bei der Einhaltung des entsprechenden Druckes im Ballon verursacht. Bei einigen Versuchen wurde der Apparat am Schlusse einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, um völlige Vereinigung der Dissoziationsprodukte zu erlauben, darauf wurde eine Ablesung des Druckes bei 100° gemacht, um auf etwaige Zersetzung zu prüfen. Wie ersichtlich,

stimmt der gefundene Druck gewöhnlich mit dem berechneten sehr nahe überein.¹⁾

Versuche mit dem Isobutylbromid.

Die Präparate des Bromids sind mit denselben Buchstaben bezeichnet wie oben in der kleinen Tabelle. Bei den späteren Tabellen wird angegeben, wie der Apparat gereinigt wurde. Anfangs wurde die Wichtigkeit dieses Faktors nicht erkannt. Der Apparat wurde jedesmal bis auf 2—5 mm entleert, mit trockenem Stickstoff bis 20 cm gefüllt, und nochmals auf den bezeichneten Druck entleert. Bei einigen Tabellen, wo die Temperatur längere Zeit konstant gehalten wurde, sind einige zur klaren Darlegung der Schnelligkeit des Dissoziationsprozesses nicht nötige Ablesungen weggelassen. Eine horizontal durch die Tabelle gezogene Linie, wie in VIII, gibt an, daß man den Apparat jetzt auf Zimmertemperatur abkühlen ließ. Alle bei jedem Versuch ausgeführten Analysen sind angegeben.

I.

4,059 g Präparat C.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
30 Min.	102°	594	611,6	(97,1)
60 „	220	—	—	—
80 „	221	1245	803,5	154,9
125 „	221	1198	803,5	149,1
165 „	222	1186	806,8	147,0
205 „	222	1180	806,8	146,3

Analysen: $\left. \begin{matrix} 68,82 \\ 70,36 \end{matrix} \right\}$ 69,6 Proz. tert. Bromid. 94,69 Proz. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$.

¹⁾ Neulich haben Drucker und Ullmann (Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 567 [1910]) auf ziemlich große, aus der Adsorption herührende Fehler hingewiesen, welche bei manchen Substanzen in der Nähe des Kondensationspunktes den Dampfdichtebestimmungen anhaften können. Die hier angewendeten Bromide sind aber am ehesten mit dem Chloroform zu vergleichen, bei dem der Fehler nach ihnen nicht mehr als 0,1 Proz. beträgt.

In diesem wie auch im zweiten Versuch ist die Bestimmung des Gesamtbromgehalts, die durch „Prozent C_4H_9Br “ ausgedrückt wird, wahrscheinlich wegen zu kurzen Erhitzens des Bombenrohres falsch. Das Fallen des Dissoziationsgrades könnte dadurch erklärt werden, daß trotz der schnellen Zersetzung des Isobutylbromids die Bildung des tertiären Bromids, die mit einer Druckverminderung verbunden sein würde, langsam vor sich geht. Auf die Zahlen dieses ersten Versuchs ist aber kein allzu großer Wert zu legen.

II.

3,626 g Präparat B. Bräunliche Schicht innerhalb des Ballons.

Zeit	Temperatur	$P_{gef.}$	$P_{ber.}$	$100 \frac{P_{gef.}}{P_{ber.}}$
45 Min.	100°	540,5	542,1	99,7
70 „	220	766	716,2	107,0
82 „	221	801	717,6	111,6
88 „	160	—	—	—
95 „	100	—	—	—
98 „	100	666	542,1	122,9
115 „	100	652	542,1	120,3

Analysen: $\left. \begin{matrix} 21,98 \\ 22,05 \end{matrix} \right\}$ 22,02 Proz. tert. Bromid. 94,33 Proz. C_4H_9Br .

III.

3,224 g Präparat B. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt.

Zeit	Temperatur	$P_{gef.}$	$P_{ber.}$	$100 \frac{P_{gef.}}{P_{ber.}}$
30 Min.	100°	490	483,2	101,4
50 „	218	1085	634,4	171,0
75 „	103	837	487,1	171,8
95 „	100	818	483,2	169,3
110 „	100	812	483,2	168,2
14 Stdn.	96	483	478,0	101,0

Analysen: $\left. \begin{matrix} 72,10 \\ 72,46 \end{matrix} \right\}$ 72,28 Proz. tert. Bromid. 99,02 Proz. C_4H_9Br .

IV.

3,186 g Präparat B. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 4 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
10 Min.	100°	—	—	—
25 „	96	471	472,4	99,7
36 „	224	734	634,6	115,7
46 „	220	767	629,4	121,9
60 „	220	974	629,4	154,7
75 „	217	968	625,6	154,7
165 „	100	705	477,5	147,6
170 „	100	702	477,5	147,0
225 „	109	675	489,0	138,0
360 „	104	608	482,6	126,0
378 „	67	540	435,3	124,1
384 „	65	533	432,7	123,2
389 „	Flüssigkeit, im Ballon			
398 „	100	—	—	—
401 „	105	569	483,9	117,6

Analysen: $\left. \begin{array}{l} 60,94 \\ 60,56 \end{array} \right\} 60,75 \text{ Proz. tert. Bromid.}$

Die beschleunigende Wirkung der verdichteten Flüssigkeit auf die Vereinigung der Dissoziationsprodukte ist hier ersichtlich. Vor dem Erscheinen der Flüssigkeit war die Abnahme der Dissoziation 0,9 Proz. in 6 Min.; bei Gegenwart derselben 5,6 Proz. in 17 Min. Beachtenswertere Beispiele desselben Phänomens folgen unten.

V.

3,404 g Präparat B. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
15 Min.	99°	506	508,8	99,5
31 „	150	615	578,0	106,4
42 „	158	650	589,0	110,4
52 „	185	—	—	—
58 „	181	800	619,9	129,1
88 „	80	493	482,8	102,1
105 „	118	545	534,8	101,9

Analysen: $\left. \begin{array}{l} 27,64 \\ 27,19 \end{array} \right\} 27,42 \text{ Proz. tert. Bromid. } 100,5 \text{ Proz. C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Dieser Versuch steht allein da als Beispiel einer so raschen Vereinigung der Dissoziationsprodukte. Verdichtung hat kaum schon stattfinden können, denn der Dampfdruck des zuerst sich kondensierenden Isobutylbromids ist, aus eigener Bestimmung, bei 80° 565 mm.

VI.

3,279g Präparat C. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 2mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
15 Min.	93°	474	482,2	98,3
23 "	180	—	—	—
35 "	184	912	601,0	151,7
50 "	184	912	601,0	151,7
73 "	217	950	643,9	147,6
97 "	217	940	643,9	146,0
120 "	280	—	—	—
130 "	279	1092	724,1	150,8
170 "	281	1138	726,7	156,6
222 "	220	977	647,8	150,8
235 "	184	—	—	—
242 "	179	895	594,5	150,6
260 "	152	826	559,5	147,6
275 "	120	764	517,8	147,6
285 "	120	759	517,8	146,6
315 "	Flüssigkeit im Ballon			
342 "	Flüssigkeit verschwunden			
345 "	103	652	495,4	131,6
350 "	103	652	495,4	131,6
10 St.	101	507	492,7	102,9

Analysen: $\left. \begin{matrix} 63,92 \\ 63,66 \end{matrix} \right\} 63,79 \text{ Proz. Bromid. } 100,32 \text{ Proz. } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Vor dem Erscheinen der Flüssigkeit: Vereinigung 1 Proz. in 10 Min.; bei Gegenwart derselben: 15 Proz. in 60 Min. Die Flüssigkeit war zwar, wie angegeben, nicht während dieser ganzen 60 Min. vorhanden.

VII.

3,351 g Präparat B. Mit Äther gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
13 Min.	100°	—	—	—
19 „	100	493	502,2	98,0
33 „	145	—	—	—
50 „	150	688	569,0	120,9
70 „	149	751	567,7	132,3
100 „	149	763	567,7	134,4
115 „	149	764	567,7	134,6
142 „	97	646	498,2	129,7
170 „	68	600	483,4	124,1

Analysen: $\left. \begin{array}{l} 44,00 \\ 43,82 \end{array} \right\} 43,91 \text{ Proz. tert. Bromid.}$

VIII.

2,665 g Präparat B. Mit Äther gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
20 Min.	95°	382	394,1	96,7
30 „	120	435	420,8	103,4
45 „	145	503	447,2	112,5
75 „	275	—	—	—
83 „	277	1012	586,2	172,6
110 „	277	1004	586,2	171,3
130 „	92	655	390,8	167,6
280 Min.	100	417	399,4	104,4

Analyse: 81,05 Proz. tert. Bromid.

Vor dem Erscheinen der Flüssigkeit: Vereinigung 3,7 Proz. in 20 Min., was in 2½ Stunden weniger als 37 Proz. betragen würde; bei Gegenwart der Flüssigkeit: 63,2 Proz. in 2½ Stunden.

IX.

2,463 g Präparat D. Mit Äther gereinigt. 3 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
24 Min.	97°	363	366,2	99,1
38 „	150	—	—	—
47 „	147	415	415,3	99,9
82 „	275	556	539,9	103,0
97 „	275	601	539,9	111,3

Analyse: 12,01 Proz. tert. Bromid.

Dieses ist die allerniedrigste beobachtete Dissoziationsgeschwindigkeit, und ist der einzige mit diesem Präparat ausgeführte Versuch.¹⁾

Versuche mit Tertiärbutylbromid.

X.

3,376 g tert. Bromid.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
40 Min.	101°	505	507,3	99,5
85 „	220	797	667,0	119,5
280 „	220	1003	667,0	150,4
340 „	220	1058	667,0	158,6
375 „	96	732	500,5	146,2
390 „	100,5	686	506,6	135,4

Analyse: 94,28 Proz. tert. Bromid.

Hier ist ersichtlich, daß die Wiedervereinigung schneller als bei dem Isobutylbromid vor sich geht.

¹⁾ Bei späteren Versuchen hat sich ergeben, daß dieses Präparat, ebenso wie die anderen, nach passender Reinigung des Ballons rasch dissoziiert.

XI.

3,520 g tert. Bromid. Mit Äther gereinigt.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
25 Min.	100°	530	527,6	100,5
55 "	220	733	695,4	105,4
70 "	220	779	695,4	112,0
105 "	220	838	695,4	120,5
345 "	219	1025	694,0	147,7
405 "	220	1046	695,4	150,4
430 "	105	756	534,6	141,4
438 "	105	722	534,6	135,1
449 "	105	707	534,6	132,3
18 St. 40 Min.	103	526	531,8	98,9

XII.

3,640 g tert. Bromid.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
20 Min.	100°	541	545,5	99,2
40 "	220	879	719,1	122,2
220 "	220	1070	719,1	148,8
480 "	220	1074	719,1	149,4
505 "	100	788	545,5	144,4

Analysen: $\left. \begin{array}{l} 94,10 \\ 94,07 \end{array} \right\} 94,09 \text{ Proz. tert. Bromid. } 99,84 \text{ Proz. } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

XIII.

3,453 g tert. Bromid. Mit Bichromat-Gemisch und bei ungewöhnlich hoher Temperatur gereinigt. 2 mm trock. N_2 .

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
14 Min.	100°	—	—	—
18 "	100	518	517,5	100,1
33 "	160	616	600,2	102,6
48 "	220	797	682,2	116,8
78 "	220	908	682,2	133,1
113 "	275	1270	757,0	167,8
135 "	275	1326	757,0	175,2
145 "	275	1329	757,0	175,6
166 "	100	901	517,5	174,5
10 St.	112	542	534,2	101,5

Analyse: 94,50 Proz. tert. Bromid. 100,3 Proz. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Hier hat die Wiedervereinigung offenbar langsamer stattgefunden.

XIV.

2,497 g tert. Bromid. Mit Äther gereinigt. 3,5 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
26 Min.	101 °	377	375,2	100,5
38 "	260	—	—	—
51 "	274	746	546,4	136,5
73 "	273	898	545,4	164,7
118 "	278	987	550,4	179,3
148 "	276	984	548,4	179,4
173 "	100	661	374,2	176,6
268 Min.	109	402	383,3	104,9

Analyse: 93,72 Proz. tert. Bromid. 100,2 Proz. C₄H₉Br.

Ein Vergleich dieses Versuchs mit XIII zeigt den verhältnismäßig geringen durch wechselnde Reinheit des Ballons hervorgerufenen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Versuch erläutert auch in auffallender Weise die Wirkung der Flüssigkeit bei der Wiedervereinigung; während der Abkühlung auf 100°: 2,8 Proz. in 25 Min.; bei Zimmertemperatur: 71,1 Proz. in 95 Min.

XV.

3,171 g tert. Bromid. Mit Bichromat-Gemisch gereinigt. 2 mm trock. N₂.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
25 Min.	95,5 °	466	469,5	99,3
50 "	140	—	—	—
60 "	145	545	532,1	102,4
80 "	152	568	541,0	105,0
105 "	270	—	—	—
110 "	270	969	688,8	140,7
160 "	279	1251	700,2	178,7
365 "	278	1257	699,0	179,8
392 "	91,5	810	464,4	174,4
410 "	90,5	808	463,1	174,4
439 "	Flüssigkeit im Ballon			
442 "	Flüssigkeit verschwunden			
446 "	105	693	481,6	143,9
458 "	102	684	477,8	143,2

Analyse: 93,25 Proz. tert. Bromid.

Auch bei diesem Versuch ist die Wirkung der Flüssigkeit im Ballon bei der Vereinigung besonders zu bemerken. Übrigens ist die Dissoziation des tertiären Bromids bei 150° konstatiert; es ist aber klar, daß selbst unter den günstigsten Umständen, wie hier, seine Dissoziationsgeschwindigkeit weit unterhalb derjenigen des Isobutylbromids bei derselben Temperatur liegt (VII, VIII).

XVI.

Ein Versuch wurde mit einem Gemisch der Bromide angestellt. Als besonders interessant ist allein das Verhältnis der Zusammensetzung des Gemisches vor und nach dem Versuch zu bemerken. Die Zusammensetzung nach dem Versuche stimmt offenbar ungefähr mit derjenigen bei den Versuchen mit dem tertiären Bromid überein.

3,601 g Gemisch der Bromide. Mit Äther gereinigt. 1 mm Luft.

20,2 Proz. Isobutylbromid.

79,8 Proz. tert. Butylbromid.

Zeit	Temperatur	$P_{\text{gef.}}$	$P_{\text{ber.}}$	$100 \frac{P_{\text{gef.}}}{P_{\text{ber.}}}$
15 Min.	101°	544	541,2	100,5
26 "	220	—	—	—
30 "	230	782	725,8	107,7
75 "	225	939	718,6	130,7
245 "	220	1070	711,4	150,4
310 "	220	1076	711,4	151,2
327 "	97	793	535,3	148,1
335 "	97	777	535,3	145,1
346 "	97	752	535,3	140,5
357 "	Flüssigkeit im Ballon			
367 "	98	629	536,8	117,2
379 "	98	629	536,8	117,2
22 St. 20 Min.	100	524	539,7	97,1

Analysen: $\begin{matrix} 91,70 \\ 92,04 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} 91,70 \\ 92,04 \end{matrix}} \right\} 91,87 \text{ Proz. tert. Bromid. } 100,4 \text{ Proz. } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br.}$

Hier ist der Einfluß der Flüssigkeit bei der Vereinigung auch ersichtlich: vor deren Erscheinung 7,6 Proz. in 19 Min.; bei Gegenwart derselben 23,3 Proz. in 21 Min.

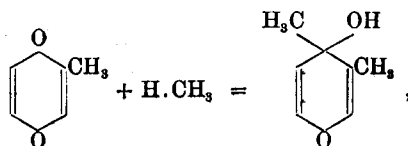
Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylo- und Toluchinon;

von *Eug. Bamberger* und *Louis Blangey*.

(Ein Beitrag zur Kenntnis der Chinone und Chinole.)

(Eingelaufen am 26. Juli 1911.)

In einer vor längerer Zeit erschienenen, vorläufigen Notiz teilten wir die damals¹⁾ unbekannte Tatsache mit, daß gewisse Glieder der Chinonklasse (p-Xylochinon und Toluchinon) unter der Einwirkung von Grignards Reagens die Elemente eines Paraffins (Wasserstoff und Alkyl) aufnehmen, indem sie in Chinole übergehen:



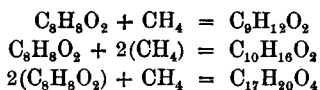
daß aber diese Synthese aus verschiedenen Gründen ohne präparative Bedeutung sei, u. a. weil ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials „in amorphe, nichtflüchtige Säuren, dampfflüchtige Phenole und sonstige Stoffe“ umgewandelt werde. Gegenstand der folgenden Zeilen sind verschiedene Versuche, das etwas komplizierte Durcheinander dieser Reaktionen zu entwirren. Beim p-Xylochinon ist dies einigermassen, beim Toluchinon, das nur oberflächlich

¹⁾ Nach unserer Notiz [Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1625 (1903)] sind über denselben Gegenstand noch weitere Mitteilungen gemacht worden: von Werner und Grob [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2887 (1904)] und von Haller und Guyot [Compt. rend. 138, 327, 1251 (1904); Zentralbl. 1904, I, 814; II, 117; Bull. soc. chim. (3) 31, 795 (1904); Zentralbl. 1904, II, 529]; Guyot und Staehling [Bull. soc. chim. (3) 33, 1104, 1144 (1905); Zentralbl. 1906, I, 44, 47]; Haller und Comtesse [Compt. rend. 150, 1290 (1910); Zentralbl. 1910, II, 218]; s. a. Schmidlin, Wohl und Thommen, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1298 (1910).

untersucht werden konnte, in ziemlich unvollkommener Weise erreicht worden.

p-Xylochinon und Magnesiummethyljodid.

Abgesehen von der Reduktion des Xylochinons zum Xylohydrochinon, der etwa ein Viertel des Ausgangsmaterials zum Opfer fällt, und abgesehen von der Entstehung großer Mengen amorpher Stoffe besteht die Wirkung der Organomagnesiumverbindung darin, daß sich p-Xylochinon in drei Molekularverhältnissen mit den Elementen des Methans vereinigt:



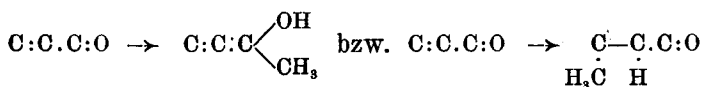
Die Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte ist indes größer, als es nach diesen Gleichungen erscheint, da der Vorgang der Addition bei gleicher Zahl der beteiligten Molekeln nicht nur in verschiedenartiger Weise (Bildung von Isomeren) erfolgt, sondern auch ein Teil obiger Stoffe durch die reduktive Wirkung des Grignardschen Reagens oder sonstige Ursachen nachträgliche Veränderung erfährt.

Zum Verständnis unserer Beobachtungen erinnern wir zunächst an eine, erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit veröffentlichte Reihe vortrefflicher Untersuchungen von E. P. Kohler¹⁾, in denen nachgewiesen wird, daß α,β -ungesättigte Ketone mit dem konjugierten System C:C:C:O (desgleichen auch zweifach ungesättigte²⁾)

¹⁾ Amer. chem. Journ. **31**, 642 (1904); **36**, 177 (1906); **37**, 369 (1907); **38**, 511 (1907); Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1203 (1905). Vgl. auch Kohler u. Heritage, Amer. chem. Journ. **33**, 21, 153 (1905); **34**, 568 (1905). Kohler u. Johnston, ebenda **33**, 35 (1905). Kohler und Reimer, ebenda **33**, 333 (1905). Kohler, ebenda **34**, 132 (1905); **36**, 529 (1906). Reimer, ebenda **38**, 227 (1907). Reimer und Reynolds, ebenda **40**, 428 (1908). Blaise und Courtot, Compt. rend. **140**, 370 (1905).

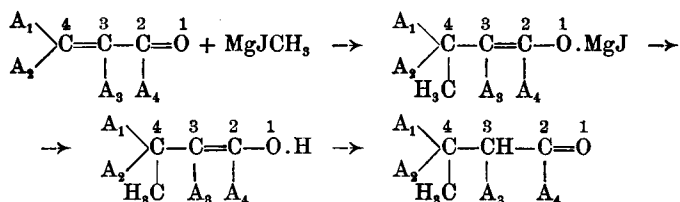
²⁾ Kohler, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1203 (1905). Auch bei sechsgliedrigen, konjugierten Ketten, bei denen die Möglichkeit der „1,6-Addition“ gegeben wäre, tritt letztere nach Kohler nicht ein.

und cyclische ungesättigte¹⁾) unter der Einwirkung von Grignards Reagens nicht nur in tertiäre Alkohole, sondern auch in gesättigte Ketone übergehen, indem die Elemente des Paraffins — anscheinend, ohne daß das Carbonyl in Mitleidenschaft gezogen wird — von dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar additiv aufgenommen werden. Welche von den beiden Reaktionen



sich im einzelnen Fall verwirklicht, hängt vor allem von der Natur der mit dem System $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ verbundenen Atome, dann auch von der Art der Magnesiumverbindung, der Temperatur, Konzentration usw. ab.²⁾

Kohlers Erklärung des Verhaltens ungesättigter Ketone, auf Thieles bekannten Hypothesen über Partialvalenzen und konjugierte Doppelbindungen fußend, läßt sich am kürzesten durch die Symbole

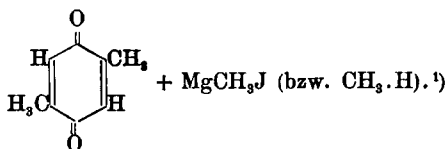


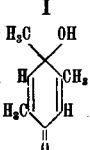
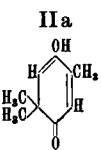
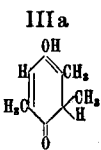
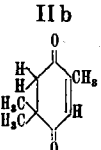
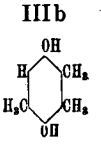
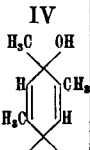
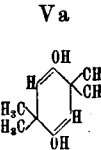
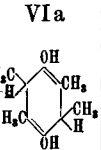
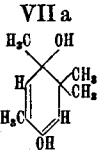
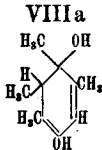
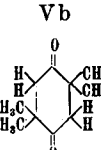
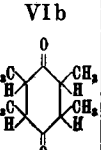
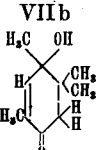
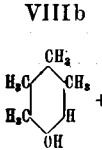
wiedergeben, aus denen ersichtlich ist, daß nach Kohler die Bestandteile des Grignardschen Reagens sich nicht nur an die Atome „1,2“, sondern auch „1,4“ der Konjugation anlagern.

Das von uns untersuchte p-Xylochinon enthält zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen; es sollte daher

¹⁾ Kohler, Amer. chem. Journ. 37, 369 (1907). Aus unserer Notiz [Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1625 (1903)] hat Kohler den irrigen Schluß gezogen, daß das dort erwähnte *ψ*-Cumochinol das einzige Reaktionsprodukt sei (also nur „1,2“-Addition erfolge), obwohl wir (S. 1628) besonders bemerkt haben, daß noch andere (in unserer heutigen Mitteilung besprochene) Stoffe auftreten.

²⁾ Kohler, Amer. chem. Journ. 38, 511 (1907).



Auf 1 Mol. p-Xylo- chinon	1,2- Addi- tion	1,4-Addition		1,2- und 1,4-Addition	
1 Mol. CH_3MgJ	 I	 IIa	 IIIa		
		 IIb	 IIIb		
2 Mol. CH_3MgJ	 IV	 Va	 VIa	 VIIa	 VIIIa
		 Vb	 VIb	 VIIb	 VIIIb

¹⁾ Der Tabelle liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Addition nur in „1,2- und 1,4-“ — nicht aber in „1,6-“ — Stellung erfolgt; vgl. Kohler, S. 273, Note 2. Auch ist die Möglichkeit, daß sich nicht (MgJ) bzw. H, sondern CH₃ an das Sauerstoffatom des Xylochinons anlagert, unberücksichtigt geblieben, da unseres

befähigt sein, nicht nur eine, sondern auch zwei Molekeln Magnesiummethyljodid oder — einfacher gesagt — Methan aufzunehmen und zwar in zweierlei, durch die Punktlinien der Formeln

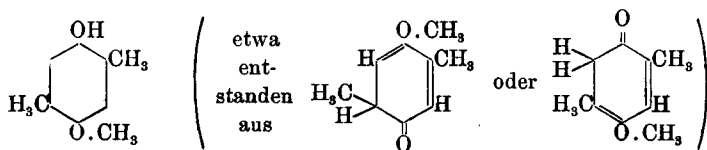


ausgedrücktem Sinn. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Entstehung folgender acht Additionsprodukte (s. Tabelle auf vorhergehender Seite).

Die durch die „1,4-Addition“ zunächst erzeugten Enolformen (a) werden voraussichtlich in einzelnen Fällen leicht, möglicherweise sogar spontan in die Ketone (b) übergehen (z. B. IIa → IIb), geradeso wie Kohler Analoges bei den ungesättigten Enolen der Fettreihe beobachtet hat. Ist die Konstitution des primär erzeugten, alicyclischen Additionsprodukts derart, daß es leicht — z. B. durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms oder durch Verlust einer Molekel Wasser — in ein „echtes“ (zentrisches) Benzolderivat übergehen kann, so wird auch mit der Entstehung eines solchen zu rechnen sein (z. B. IIIa → IIIb; VIIIa → VIIIb).

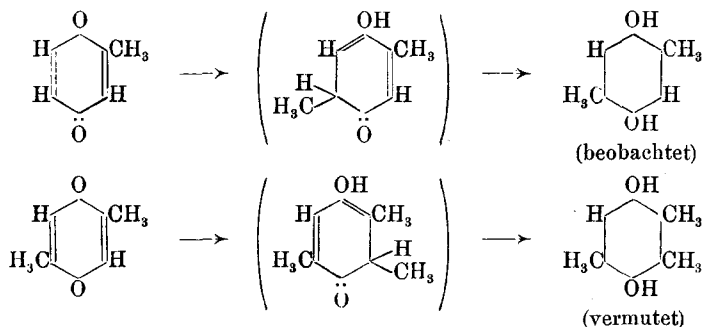
Von den acht Additionsprodukten der Tabelle haben wir vier (I, IIb, Vb oder VIb, VIIIb) in reinem Zustand isoliert. Nach Abtrennung der krystallisierten Bestandteile verblieben noch reichliche Mengen eines dunklen,

Wissens derartige Fälle trotz der zahlreichen Forschungen über die Wirkungsart des Grignardschen Reagens nicht beobachtet sind. Tatsächlich haben wir p-Xylohydrochinonmonomethyläther



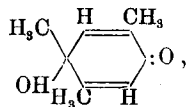
nicht unter den Produkten der Reaktion zwischen p-Xylochinon und Magnesiummethyljodid aufgefunden. Vgl. S. 286 u. 287.

mit Dampf nicht flüchtigen Harzes, sowie ein gelbes, dampfflüchtiges, jedenfalls nicht einheitliches Öl, in dem wohl das eine oder andere der nach der Tabelle zu erwartenden Produkte enthalten sein dürfte. ψ -Cumohydrochinon (IIIb) wurde zwar neben den großen Quantitäten *p*-Xylohydrochinon nicht aufgefunden, könnte aber bei der großen Ähnlichkeit beider Phenole übersehen worden sein; dies ist um so wahrscheinlicher, als bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Toluchinon (unter anderm etwas) Xylohydrochinon (bzw. dessen Oxydationsprodukt, *p*-Xylochinon) nachgewiesen werden konnte.¹⁾ Die Entstehung der beiden Homologen aus Toluchinon bzw. *p*-Xylochinon und Grignards Reagens wäre offenbar in analoger Weise zu deuten:



Über die sechs, in reinem Zustand von uns dargestellten Reaktionsprodukte ist in bezug auf Bildungsweise und Konstitution folgendes zu bemerken:

1. ψ -Cumochinol²⁾ (I der Tabelle S. 275)

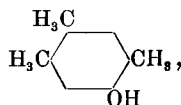


besitzt alle für einfache (d. h. nicht perhalogenierte) Chinole charakteristischen Eigenschaften. Seine Struktur

¹⁾ Experimenteller Teil S. 320.

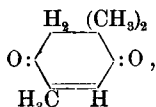
²⁾ Bildungsweise siehe Vorläufige Notiz, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1625 (1903).

ergibt sich — abgesehen von der Entstehungsart — aus der Identität mit dem durch Oxydation von ψ -Cumenol¹⁾ sowie mit dem aus ψ -Cumylhydroxylamin²⁾ erhaltenen Cumochinol.

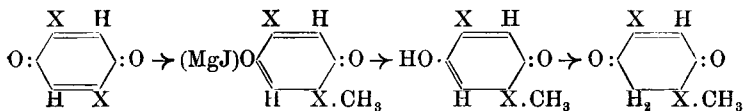
2. ψ -Cumenol

entsteht ohne Zweifel als Reduktionsprodukt des Vorigen; ob dabei ausschließlich die bei der Verarbeitung benutzte schweflige Säure³⁾ oder auch Grignards Reagens selbst in Frage kommt, ist unentschieden.

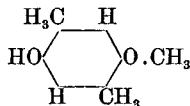
3. Dihydrotrimethylchinon (IIb der Tabelle S. 275)



Bildungsweise⁴⁾:



Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Additionsprodukts führen zur Formel $C_9H_{12}O_2$. Es ist weder mit dem bereits erwähnten ψ -Cumochinol (I, vorige Seite), noch mit p-Xylohydrochinonmonomethyläther⁵⁾



identisch, kann also weder durch „1,2“- noch „1,6“- sondern allein durch „1,4“-Addition aus p-Xylochinon

¹⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2037 (1903); vgl. auch Bamberger und Blangey, ebenda **36**, 1627 (1903).

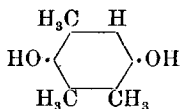
²⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1848 (1910).

³⁾ Siehe die Tabellen im experimentellen Teil.

⁴⁾ X bedeutet Methyl.

⁵⁾ Bamberger u. Frei, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1944 (1907).

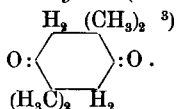
und Methan hervorgegangen sein. Demnach kommen für das primäre¹⁾ Reaktionsprodukt nur die Formeln IIa und IIIa in Betracht. IIIa ist sehr unwahrscheinlich, u. a. weil ein derartiges Gebilde leicht (z. B. durch Säuren oder Alkalien) in das isomere Cumohydrochinon



umwandelbar sein müßte, was nicht der Fall ist.

IIa (und aus gleichem Grund auch IIIa) stimmt nicht mit dem gleich zu erwähnenden Verhalten gegen Semicarbazid. Es bleibt also nur das in der Überschrift benutzte Symbol IIb. Mit diesem stehen die Eigenschaften des Additionsprodukts im Einklang: es ist (als solches) in Alkalien unlöslich, d. h. nicht löslicher als in Wasser, entfärbt sodahaltiges Permanganat augenblicklich, kondensiert sich mit *p*-Nitrophenylhydrazin zu (zwei isomeren) Mononitrophenylhydrazonen und mit Semicarbazid zu einem *Bis*-Semicarbazon. Vielleicht beruht der der Substanz eigene, etwas an Campher erinnernde Geruch auf der Anwesenheit der gem-Dimethylgruppe, die nicht nur im Campher selbst, sondern auch in andern Stoffen mit campherähnlichem Geruch (z. B. im Dimethylacetal des Acetons $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$)²⁾ nachgewiesen ist.

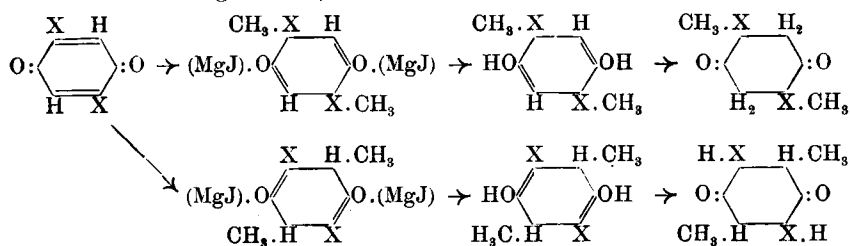
4. Tetramethyldiketoheexamethylen (Vb der Tabelle S. 275)



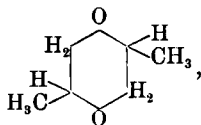
¹⁾ Damit ist selbstredend nicht die Magnesiumverbindung, sondern das durch die Wirkung des Wassers aus ihr erzeugte Produkt gemeint.

²⁾ Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1007 (1896); 31, 1011 (1898); 40, 3908 (1907).

³⁾ oder die andere, unter „Bildungsweise“ (S. 280) stehende Formel. Vgl. übrigens die Schlußbemerkung von 4. S. 281 (vor: 5. Prehnitenol) und die Note zur Tabelle auf S. 275.

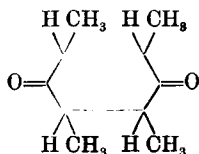
Bildungsweise¹⁾:

Die Analyse ergibt die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, welche in Anbetracht der außerordentlichen Dampflichkeit des Ketons wohl auch die wahre Molekulargröße wiedergibt. Das Additionsprodukt löst sich nicht in Ätzlauge und kann weder nach Schotten-Baumann benzoyliert, noch durch siedendes Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert werden, enthält also wahrscheinlich keine Hydroxylgruppe. Es kondensiert sich mit Semicarbazid zu einem *Bis*-Semicarbazon und entfärbt sodahaltige Permanganatlösung sofort — gerade wie Diketoexamethylen.²⁾ Von letzterem Diketon unterscheidet es sich dadurch, daß es durch Alkalien und Luft nicht gebräunt wird³⁾ und mit (frisch gefälltem) Braunstein und Schwefelsäure keinen Chinongeruch entwickelt. Der charakteristische Geruch unseres Körpers ist — was für die Strukturfrage nicht belanglos ist — demjenigen des *trans*-*p*-Dimethyldiketoexamethylens⁴⁾,

¹⁾ X bedeutet Methyl.²⁾ Herrmann, diese Annalen 211, 322 (1882); Baeyer, ebenda 278, 91 (1894).³⁾ Nach gütiger Privatmitteilung von Hrn. A. v. Baeyer erfolgt die Reaktion bereits beim Dimethyldiketoexamethylen [Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2122 (1892)] erheblich langsamer als beim Diketoexamethylen selbst.⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2122 (1892).

von welchem uns Hr. v. Baeyer gütigst eine Probe übersandte, fast zum Verwechseln ähnlich.

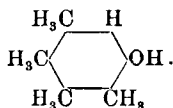
Auf Grund des beschriebenen Reaktionsbildes ist das Keton $C_{10}H_{16}O_2$ höchst wahrscheinlich als unsymmetrisch tetramethyliertes Diketoexamethylen anzusprechen. Ein *symmetrisches* Tetramethyldiketoexamethylen



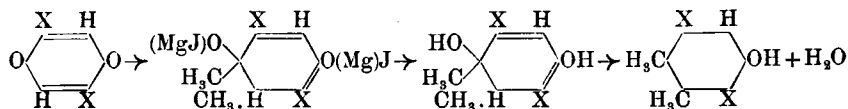
sollte wohl leicht zu Tetramethylchinon oxydierbar sein.¹⁾

Das äußerst geringe Versuchsmaterial hinderte uns, die in bezug auf seine Konstitution ausgesprochene Vermutung zu voller Gewißheit zu erheben.

5. *Prehnitenol*²⁾ (VIIIb der Tabelle S. 275)



Bildungsweise:

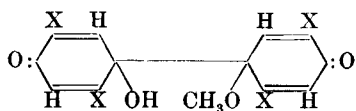


Das Prehnitenol wurde durch direkten Vergleich mit einem Kontrollpräparat identifiziert.

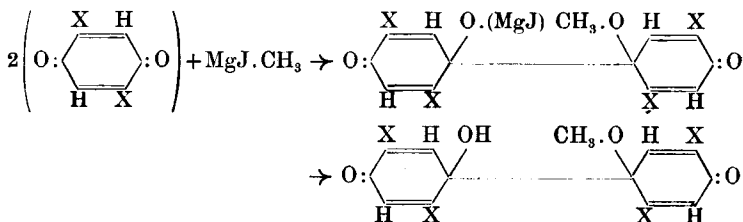
Man kann also mittelst Grignards Reagens vom *p*-Xylochinon zu zwei Homologen, dem *ψ*-Cumenol und Prehnitenol, gelangen.

¹⁾ Baeyers Präparat riecht bei Behandlung mit Braunstein und kochender, verd. Schwefelsäure sehr deutlich chinonartig. Dieser Unterschied vom unsrigen beruht vielleicht darauf, daß dieses die Atomgruppe $C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, nicht aber $C \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, enthält.

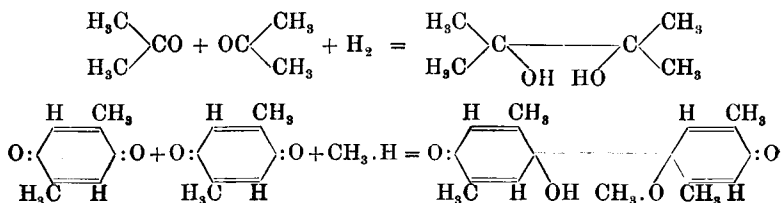
²⁾ L. Limpach, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 645 (1888); A. Töhl, ebenda 21, 907 (1888). S. a. Bamberger, ebenda 40, 1905 (1907).

6. *p*-Dirylochinolmonomethyläther,

Bildungsweise:



Analyse und Molekulargewicht stimmen zur Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Die Anlagerung einer Molekel Methan an zwei Molekel *p*-Xylochinon entspricht der Bildung des Pinacons aus Aceton und Wasserstoff:

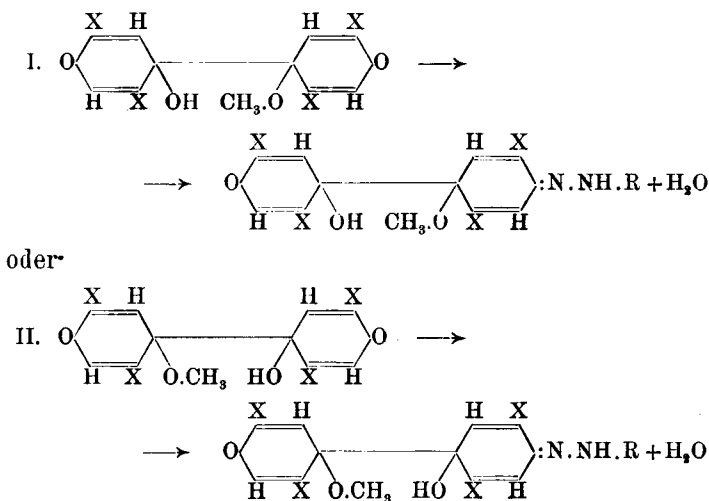


wie denn überhaupt die vorliegende Untersuchung von Neuem eine bemerkenswerte Analogie in der Wirkungsart der Wasserstoff- und der Methanmolekel zutage gefördert hat.¹⁾

Das Additionsprodukt $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ besitzt wie die Chinole schwach saure Eigenschaften, was ebenso auf die Gegenwart einer Hydroxylgruppe hinweist, wie seine Fähigkeit, unter der Einwirkung siedenden Essigsäureanhydrids ein Wasserstoffatom gegen Acetyl auszutauschen. *p*-Nitrophenylhydrazin erzeugt ein Mononitrophenylhydrazon, Semicarbazid ein Monosemicarbazon. Sodahaltiges Permanganat wird sofort entfärbt.

¹⁾ Vgl. auch die Formeln S. 287 u. 288 u. Blangeys Diss. S. 14.

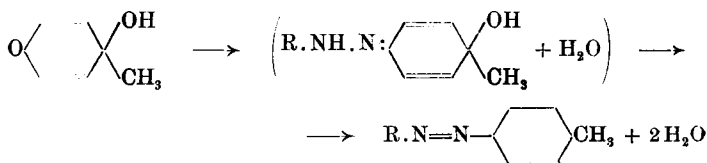
Alle diese Eigenschaften kommen in der in der Überschrift gewählten Formel zum Ausdruck — nur nicht die Tatsache, daß die spezifischen Ketonreagenzien nur *ein* Carbonyl anzeigen; doch ist bekannt¹⁾, daß in gewissen Ketonen von unbestrittener Konstitution die Carbonylreaktion unter den üblichen Bedingungen versagt. Auffallend — obwohl nicht im Widerspruch mit unserer Auffassung — ist, daß sich das Additionsprodukt $C_{17}H_{20}O_4$ im Gegensatz zu den monocyclischen Chinolen²⁾ mit *p*-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid nicht (unter Abspaltung von 1 Mol. Methylalkohol + 1 Mol. Wasser bzw. 2 Mol. Wasser) zu Azokörpern, sondern zu Hydrazonen kondensiert:



¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2195 (1910); s. a. Posner, ebenda **34**, 3984 (1901). Freund und Achenbach, ebenda **43**, 3251 (1910). v. Braun, ebenda **43**, 1496 (1910). Freund und Fleischer, diese Annalen **373**, 291 (1910); Zentralbl. **1910**, II, 314. Staudinger, diese Annalen **374**, 5 (1910). Thiele und Weitz, ebenda **377**, 1 (1910). Wedekind, ebenda **378**, 261 (1911). Auwers und Müller, ebenda **381**, 276 (1911).

²⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3620, 3656, 3657 (1900); **35**, 1424 (1902).

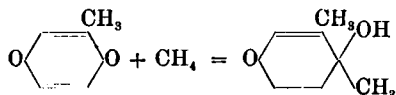
im Gegensatz¹⁾ zu:



Wenn auch das Gesamtverhalten von $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ in der Dichinolformel unseres Erachtens den zweckmäßigsten Ausdruck findet, ist doch zu beachten, daß der strenge (etwa durch Überführung in ein bekanntes Diphenylderivat zu führende) Strukturbeweis noch aussteht; Mangel an dem äußerst schwer zugänglichen Material hinderte uns, diese von uns selbst empfundene Lücke auszufüllen.

Toluchinon und Magnesiummethyljodid.

Diese Reaktion wurde (aus äußeren Gründen) an relativ geringen Mengen und viel weniger gründlich studiert als diejenige zwischen Magnesiummethyljodid und p-Xylochinon. Wir stellten fest, daß entsprechend der Gleichung:



3,4-Dimethylchinol²⁾ entsteht, dessen Konstitution wir indirekt, aber sicher feststellten.³⁾

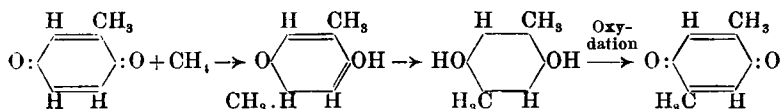
Abgesehen von unverändertem Toluchinon und Toluhydrochinon isolierten wir p-Xylochinon teils als solches, teils (nach der Reduktion mit schwefliger Säure) als p-Xylohydrochinon. Der bereits ausführlich dargelegten Auffassung entsprechend, kann die Bildung von p-Xylo-

¹⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3620, 3656, 3657 (1900); **35**, 1424 (1902).

²⁾ Bezeichnung Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3624 (Note) (1900).

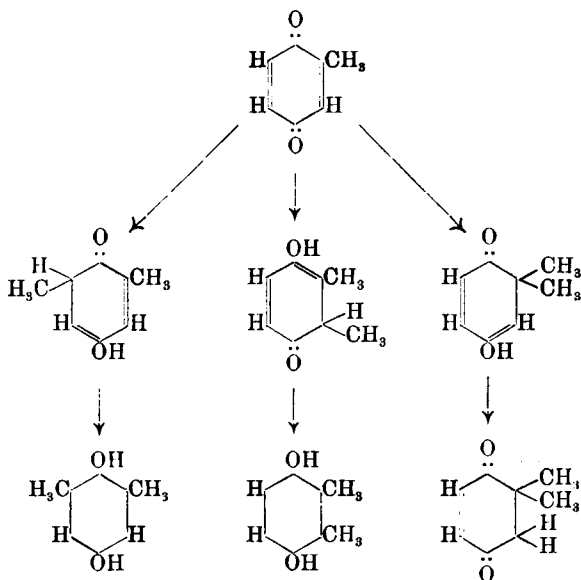
³⁾ Vgl. den experimentellen Teil.

chinon¹⁾ aus seinem niederen Homologen in folgender Weise (summarisch) ausgedrückt werden²⁾:



Die Oxydation des Xylohydrochinons zu Xylochinon wird vermutlich durch Toluchinon³⁾ oder — weniger wahrscheinlich — durch Luftsauerstoff bewirkt. Weiter fanden sich unter den Reaktionsprodukten geringe Mengen eines dampfflüchtigen Öles mit Phenoleigenschaften, das nicht zur Krystallisation gebracht werden

¹⁾ Es könnten auch Isomere entstehen:



Wir halten es aber für ziemlich sicher, daß das p-Xylohydrochinon bzw. p-Xylochinon in weitaus überwiegender Menge gebildet wird.

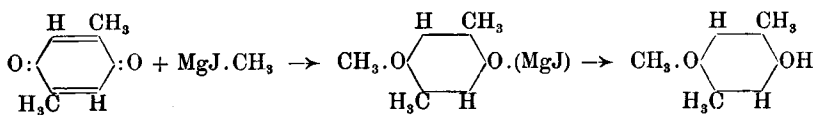
²⁾ Vgl. die oben beim p-Xylochinon besprochene Umwandlung von IIIa in IIIb.

³⁾ Der Übergang von Hydrochinonen in Chinone erfolgt um so leichter, je mehr Methylgruppen erstere enthalten.

konnte; die beim p-Xylochinon gemachten Erfahrungen berechtigen zu der Vermutung, daß ein Xylenol oder ein durch Reduktion der entsprechenden Chinole entstandenes Gemisch isomerer Xylenole, möglicherweise auch Trimethylphenole vorliegen — Substanzen, deren Entstehung vollkommen der vorher erörterten Bildung von *ψ*-Cumenol und Prehnitenol aus p-Xylochinon entsprechen würde.

Alle diese aus Toluchinon erhaltenen Substanzen treten quantitativ ganz zurück gegen eine braune, amorphe Säure, deren Natur nicht ermittelt werden konnte. Stoffe ähnlichen Charakters kamen uns öfters bei Untersuchungen über Toluchinol in die Hände und zwar unter Umständen, welche die Bildung von Toluhydrochinon hätten erwarten lassen.¹⁾ Möglich, daß jene amorphe Säure ein Kondensationsprodukt des Toluhydrochinons ist.

Schließlich noch einige Worte über die Bedeutung unserer Versuche für die Erklärung der Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen. J. Thiele²⁾ und ebenso L. Knorr³⁾ nehmen an, daß sich die Wasserstoffatome bei diesem Vorgang unmittelbar an die Sauerstoffatome des Systems O:C.C:C:C:O anlagern. Unter dieser Voraussetzung sollte in unserem Fall, wo beide Reste, MgJ und CH₃, ausgesprochene Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, dieser ausschließlich oder doch vorwiegend den Ansatzpunkt bei der Addition bilden, also als Hauptprodukt der Reaktion zwischen Magnesiummethyljodid und p-Xylochinon p-Xylohydrochinonmonomethyläther entstehen:



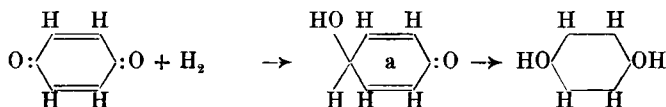
¹⁾ Z. B. bei der Einwirkung von Natronlauge auf Toluchinol, ferner bei der Verseifung von Toluhydrochinonmonomethyläther mit Jodwasserstoff. Vgl. die Dissertation von Blangey.

²⁾ Diese Annalen **306**, 133 (1899).

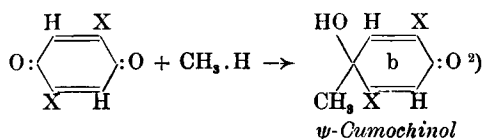
³⁾ Diese Annalen **328**, 83 (1903).

Tatsächlich gelang es nicht, diesen Körper, obwohl wir unsere Aufmerksamkeit auf ihn richteten, aufzufinden, was natürlich nicht beweist, daß nicht kleine Mengen übersehen sind; in irgend größerem Betrag aber ist er — das glauben wir behaupten zu dürfen — nicht entstanden. *p*-Xylochinon verhält sich vielmehr gegen Grignards Reagens nach Art der von Kohler untersuchten, ungesättigten Monoketone der Fettreihe; es nimmt die Addenden in „1,2“- und in „1,4“-, nicht aber in „1,6“-Stellung auf.

Aus diesem Grund und wegen der im großen und ganzen hervortretenden Ähnlichkeit in der Wirkungsweise¹⁾ der Wasserstoff- und Methanmolekel neigen wir zu der Ansicht, daß auch beim Übergang der Chinone in Hydrochinone die in „1,2“- oder „1,4“- befindlichen Atome (oder beide zugleich) als *unmittelbare* Haftstellen des Additionsvorgangs zu betrachten sind, und daß die zunächst erzeugten, alicyclischen Systeme sich erst nachträglich in „echte“ Benzolderivate umlagern:



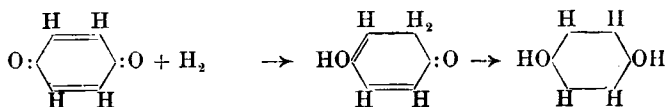
entsprechend:



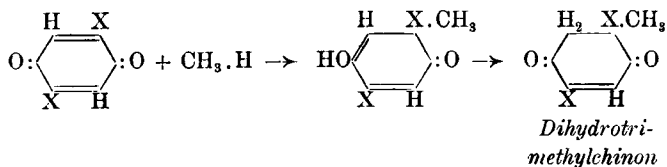
¹⁾ Vgl. S. 282.

²⁾ Addition in „1,2“- statt in „1,4“-Stellung ist bei einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar öfters beobachtet worden. Siehe z. B. Bamberger und Rudolf, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2239 (1907); Bamberger und Reber, ebenda **40**, 2258 (1907); Staudinger, ebenda **41**, 1355 (1908); Straus, ebenda **42**, 2866 (1909) und die viel ältere Beobachtung von Nef (Journ. f. prakt. Chem. **42**, 182 [1890]); vgl. auch J. Thiele, diese Annalen **306**, 133 (1899). Die nach Fertigstellung des Manuskripts unserer Abhandlung erschienene Arbeit von Staudinger und Bereza, diese Annalen **350**, 243 (1911), ist nicht mehr von uns berücksichtigt worden.

oder:



entsprechend:



Daß a im Gegensatz zu b nicht beständig ist, entspricht den Erfahrungen auf dem Gebiet der Chinole: sekundäre Iminochinole lagern sich unter der Einwirkung wäßriger Schwefelsäure *spontan* in p-Aminophenole, unter der Einwirkung alkoholischer Säure in Anisidine um — tertiäre Iminochinole sind in beiden Fällen beständig.¹⁾

Auch andere Reaktionen der Chinone lassen sich unter dem Gesichtspunkt der „1,2- oder 1,4-Addition“ deuten, wie von J. Thiele²⁾ und erst kürzlich wieder von Posner³⁾ in einer nach Niederschrift dieser Zeilen erschienenen Abhandlung gezeigt wurde. Posner kommt auf Grund eines von dem unserigen sehr verschiedenen Tatsachenmaterials zu ähnlichen Schlüssen wie wir — nur daß er *sämtliche* Substitutions- und Additionerscheinungen der Chinone auf „1,4-Addition“ zurückführt. Ist dies auch in bestimmten Fällen (z. B. bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff und Anilin)⁴⁾ die einfachste und

¹⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3605 ff. (1900'; **35**, 3886 (1902); **40**, 1907—1909 (1907) und dortige Zitate.

²⁾ Diese Annalen **306**, 132 (1899).

³⁾ Diese Annalen **336**, 85 (1904); Journ. f. prakt. Chem. (2) **80**, 270 (1909); **83**, 471 (1911). Ob die von Posner vorgeschlagene Formulierung der Thiophenochinone, Chinhydrone usw. mit den Eigenschaften dieser Körperklassen übereinstimmt, ist eine andere Frage, die hier unerörtert bleiben kann.

⁴⁾ Thiele, a. a. O. 133 ff. und die S. 287, Note 2 zitierte Arbeit von Nef.

plausibelste Erklärung, so ist doch nach den Ergebnissen vorliegender Untersuchung die Möglichkeit einer „1,2-Addition“ in jedem Fall zu erwägen¹⁾ (vgl. oben: Übergang von Chinon in Hydrochinon). Wenn die Addenden — wie z. B. Chlor — keine Neigung zur Angliederung an Sauerstoff besitzen, ist auch mit direkter „1,2-Addition“ an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar zu rechnen.²⁾

Experimenteller Teil.

Einwirkung

von Methylmagnesiumjodid auf *p*-Xylochinon.

Wir haben die Reaktion zweimal mit größeren Mengen *p*-Xylochinon (120 bzw. 285 g) durchgeführt. Der erste Versuch zielte auf möglichst vollständige Isolierung des ψ -Cumochinols ab, beim zweiten richteten wir unser Augenmerk — ohne Berücksichtigung des Chinols — auf die übrigen Produkte. Diese sämtlich in einer Operation zu erledigen, dürfte schwer sein.

Da die wörtliche Beschreibung der komplizierten Aufarbeitung viel Raum beanspruchen würde, legen wir unsere Methoden zur Hauptsache in Form von Tabellen nieder, welche alle erforderlichen Aufschlüsse über Mengenverhältnisse, Trennungen usw. geben, und beschränken uns im übrigen zur Hauptsache auf die Beschreibung der einzelnen Stoffe. Dem ersten Versuch sind 4, dem zweiten 8 Tabellen angegliedert.

Genauerer findet man in der Dissertation von L. Blangey.³⁾

¹⁾ Vgl. S. 287, Note 2.

²⁾ Vgl. S. 287, Note 2 und S. 288, Note 4.

³⁾ Über Chinole. Zürich 1903. Ein Teil der im folgenden enthaltenen Versuche ist übrigens erst nach dem Erscheinen der Dissertation ausgeführt worden; auch weicht der allgemeine Teil der letzteren von demjenigen dieser Abhandlung wesentlich ab.

Versuch I.

In einem etwa 400 ccm fassenden, mit Rückflußkühler und Tropftrichter¹⁾ versehenen Erlenmeyerkolben werden 2,69 g (1 Atom) Magnesiumband mit 25 ccm absolutem Äther übergossen und unter Vermeidung von Feuchtigkeit 15,7 g (1 Mol.) Jodmethyl unter öfterem Schütteln zugetropft. Nach Eintragung des Jodmethyls erwärmen wir so lange auf dem Wasserbad, bis das Magnesium (abgesehen von einem geringen kohligen Rückstand) verschwunden war und gaben dann die zuvor abgekühlte Flüssigkeit zu einer Lösung bzw. Suspension von 15 g (1 Mol.) p-Xylochinon²⁾ in 250 ccm absolutem Äther. Unter geringer Selbsterwärmung entsteht ein dicker, blaugrüner Brei. Nach 10 stündigem Sieden wird der Gefäßinhalt mit Eis und Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert. Der grünblaue Niederschlag geht bis auf wenige, abzufiltrierende Flocken in Lösung. Die tiefbraunen Filtrate acht solcher Portionen (aus zusammen 120 g Xylochinon) werden vereinigt, die wäßrige Schicht im Scheidetrichter von der darüberstehenden ätherischen Schicht A getrennt und stufenweise mit Äther ausgeschüttelt:

Ausschüttlung 1: Äther B (Tabelle 1),

„ 2—6: „ C („ 2),

„ 7—15: „ D („ 3),

im Extraktionsapparat erschöpft: Äther E (S. 294).

Äther A wird 6 mal mit wenig Wasser geschüttelt (Äther G, S. 294) und die wäßrigen, hauptsächlich ψ -Cumochinol aufnehmenden Auszüge vollständig ausgeäthert (Äther F, Tabelle 4).

Der über Chlorcalcium getrocknete und vom Lösungsmittel befreite Äther B ergibt 2,07 g einer schwarzen, stark nach Jod riechenden, harzigen Masse; über die

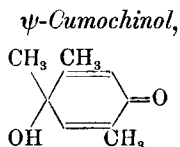
¹⁾ Beide sind durch Chlorcalciumröhren gegen Luftfeuchtigkeit geschützt.

²⁾ Darstellung siehe Dissertation von Blangey S. 45.

Einzelheiten der Aufarbeitung siehe Tabelle 1. In reinem Zustand wurde isoliert und durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat identifiziert:

p-Xylohydrochinon¹⁾, Schmelzp. 217°. ²⁾

Äther C ergibt nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels 1,55 g dunkle, in Öl gebettete, nach Jod riechende Krystalle. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erhält man aus ihnen neben etwas *p*-Xylochinon und öligen Produkten reines



(Kolbenrückstand 1*α* und 2*α*). Es bildet farblose, glasglänzende, von einem Punkt aus radial anschließende Nadeln vom Schmelzp. 116—116,5°. Mit Dampf ein wenig flüchtig. In Wasser und Ligroin in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer, in Äther, Alkohol und Benzol schon in der Kälte sehr leicht löslich. Gibt mit Natronlauge und Luft (Braunfärbung) sowie mit Zinkstaub und warmer Salmiaklösung (Phenolgeruch) die charakteristischen Chinolreaktionen.

0,1266 g gaben 0,3294 CO₂ und 0,0893 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	71,05	70,96
H	7,89	7,84

Das nämliche Chinol entsteht bei der Oxydation von *ψ*-Cumenol mit Sulfopersäure³⁾ und bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf *ψ*-Cumylhydroxylamin.⁴⁾ Damit ist seine Konstitution festgestellt.

¹⁾ Kolbenrückstand *α*, Tabelle 1. Ferner wurde unverändertes Xylochinon zurückgewonnen, siehe *d* und *f*, Tabelle 1.

²⁾ Alle Schmelzpunkte reiner Stoffe beziehen sich auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2038 (1903).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1848 (1910).

Tabelle 1.

Versuch I. Äther B: 2,07 g schwarze, stark nach Jod riechende, harzige Masse. Auf Ton verstrichen:

Krystalle 1		Ton 2	
0,65 g braun, schmierig; mit Dampf destilliert		mit Äther extrahiert: 1,12 g schwarzes Harz; mit Dampf destilliert	
<i>Kolbenrückstand α</i> von 0,15 g schwarzem Harz ausgeäthert (0,12 g) und heiß abfiltriert; beim Erkalten 0,22 g, durch Konzentration der Mutterlauge weitere 0,06 g.	<i>Destillat β</i> auf Ton verrieben	<i>Destillat γ</i> und auf Ton verrieben	<i>Kolbenrückstand δ</i> 0,52 g schwarzes Harz
<i>p-Xylohydrochinon</i>	<i>Krystalle d</i> 0,04 g	<i>Krystalle f</i> 0,03 g	<i>Filtrat</i> samt Ton
<i>p-Xylochinon</i>	<i>Mutterlauge g</i> verdunstet: 0,03 g gelbliche Tafeln, Schmelzp. 74—77°	<i>Dihydrotrimethylchinon</i> (s. Vers. II, S. 300)	s. S. 294

Tabelle 2.

Versuch I. Äther C: 1,55 g Krystalle + Öl. Auf Ton verstrichen:

Krystalle 1		Ton 2	
0,42 g; mit Dampf destilliert:		mit Äther extrahiert: 1,04 g dunkles Öl. Mit Dampf destilliert:	
<i>Kolbenrückstand 1a</i> heiß von wenig Harz abfiltriert; beim Erkalten: 0,17 g, aus der Mutterlauge weitere 0,07 + 0,02 g	<i>Destillat 1β</i> filtriert	<i>Kolbenrückstand 2α</i> von wenig Harz heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat nach der Reinigung mit Tierkohle ganz wenig	<i>Destillat 2β</i> ausgeäthert: 0,40 g Öl + Krystalle; abgenutscht und auf Ton verstrichen
<i>ψ-Cumochinol</i>	<i>Filtrat</i> ausgeäthert: 0,09 g Krystalle + Öl; auf Ton verstrichen	<i>Krystalle h</i> 0,02 g	<i>Öl i</i> samt Ton
<i>p-Xylochinon</i>	<i>Krystalle d</i> 0,04 g	<i>ψ-Cumochinol</i>	<i>p-Xylochinon</i>
<i>p-Xylochinon</i>	<i>Ton e</i>	s. S. 294	s. S. 294

Tabelle 3.

Versuch I. Äther D: 0,45 g dunkle, schmierige Krystallmasse. Auf Ton verstreichen:

Krystalle 1 0,18 g; mit Dampf destilliert		Ton 2 mit Äther extrahiert: 0,25 g dunkles Harz; mit Dampf destilliert	
Kolbenrückstand α von wenig Harz heiß abfiltriert; beim Erkalten 0,12 g, aus der Mutterlauge weitere 0,02 g ↓ <i>ψ-Cumochinol</i>	↓ s. S. 294	Destillat α ausgeäthert: 0,02 g braunes Öl d	Kolbenrückstand β von wenig Harz (e) heiß abfiltriert und konzentriert: 0,03 g nicht ganz reines ↓ <i>ψ-Cumochinol</i>

Tabelle 4.

Versuch I. Äther F: 2,88 g Krystalle; mit Dampf destilliert:

Kolbenrückstand α		Destillat β	
heiß von wenig Harz (a) abfiltriert und nach dem Erkalten abgenutscht		in zwei Fraktionen aufgefangen:	
Krystalle b 0,32 g ↓ <i>p</i> -Xylo- hydrochinon	↓ <i>ψ-Cumochinol</i>	1. Fraktion abgenutscht:	2. Fraktion ausgeäthert: 0,23 g mit Öl durchtränkte Krystalle; auf Ton verstreichen:
		Mutterlauge l ausgeäthert: 0,39 g ölhaltige Krystalle; auf Ton(g) verstreichen: 0,18 g Krystalle, Schmelzp. 96—100°. Mit wenig Wasser destilliert:	Krystalle h 0,11 g Schmelzp. 108—112°. Aus heißem Wasser konstant Schmelzp. 116—116,5°. ↓ <i>ψ-Cumochinol</i> ↓ siehe S. 294
		Rückstand e heiß von wenig Harz abfiltriert, gab ↓ <i>ψ-Cumochinol</i>	Destillat f ↓ <i>p</i> -Xylochinon
		Krystalle d 0,39 g ↓ <i>p</i> -Xylochinon	

¹⁾ Die Reinigung geschah durch Extraktion mit kaltem Benzol, wobei das *p*-Xylohydrochinon fast gänzlich zurückbleibt, und durch wiederholte Krystallisation aus heißem Wasser (bei den letzten Mutterlängen unter Zusatz von Tierkohle).

Äther D: 0,45 g dunkle, schmierige Krystalle (siehe Tabelle 3).

Äther E: 0,35 g schwarzes, nach Jod riechendes Harz; ergibt neben 0,02 g dampfflüchtigem Öl *a* (s. w. u.) nur harzige Produkte *b* (s. w. u.).

Äther F hinterläßt beim Verdunsten 2,88 g in der Mitte fast weiße, an den Rändern etwas braune und schmierige, nach Chinon riechende Krystalle (siehe Tabelle 4).

Äther G, die Hauptmenge der Reaktionsprodukte enthaltend, wird ähnlich wie der Gesamtätherauszug von Versuch II verarbeitet, auf den hiermit verwiesen wird.

Alle Versuche, den miteinander vereinigten, in Wasser unlöslichen, mit Dampf nicht flüchtigen, harzigen Anteilen (B*δ*; Tab. 1. D*e*; Tab. 3. E*b*; s. w. o. F*a*; Tab. 4) durch Extraktion mit heißem Ligroin, Toluol usw. etwas Krystallisiertes zu entziehen, waren erfolglos; es wurde immer nur eine braune, lackartige, in Ätzlauge teilweise lösliche Masse erhalten; aus der alkalischen Lösung fielen beim Ansäuern dunkle, amorphe Flocken.

Die öligen Bestandteile sämtlicher Dampfdestillate sowie der zum Verstreichen dampfflüchtiger Teile benutzte Ton (B*e*, *h*; Tab. 1. C*e*, *i*; Tab. 2. D*c*, *d*; Tab. 3. E*a*; s. w. o. F*g*, *i*; Tab. 4) werden zusammen nach Art der analogen, in Versuch II beschriebenen Partien verarbeitet (vgl. Tab. 9ff.).

Aus 120 g p-Xylochinon erhielt man — abgesehen von 26,3 g unverändertem Ausgangsmaterial — bei der Behandlung mit 21,5 g Magnesium und 125,6 g Jodmethyl folgende, fast reine Produkte:

26,4 g p-Xylohydrochinon (wovon 2,1 g im Verlauf der Aufarbeitung aus Xylochinon entstanden)

2,4 g Pseudocumochinol

5,3 g Pseudocumenol

1,7 g p-Dixylochinolmonomethyläther

5,3 g Dihydrotrimethylechinon

0,26 g Tetramethyldiketohexamethylen

Harze und Öle unbekannter Natur.

} Näheres im Versuch II.

Versuch II.

285 g p-Xylochinon werden wie im vorigen Versuch der Einwirkung von 51,1 g Magnesium und 298 g Jodmethyl überlassen, das mit Wasser zersetzte und angesäuerte Reaktionsgemisch erschöpfend ausgeäthert und die ätherischen Extrakte konzentriert. Beim Erkalten scheiden sich 95 g graugelbe *Krystalle I* (Tab. 5) ab, die abgenutscht und mit Äther gewaschen werden. Die Mutterlauge liefert bei sukzessivem Konzentrieren weitere 14 g braunschwarze *Krystalle II* (Tab. 6) und 19 g etwas schmierige *Krystalle III* (Tab. 7). Bei völligem Verdunsten der letzten Mutterlauge verbleiben 205 g schwarzes, sirupöses *Harz IV* (Tab. 8—12).

Krystalle I ergeben im wesentlichen p-Xylochinon und p-Xylohydrochinon.

Krystalle II und III liefern als Hauptprodukt ebenfalls die genannten Stoffe, zugleich aber — in wesentlich geringerer Menge —

Dixylochinolmonomethyläther,



Derselbe bildet weiße, seideglänzende Nadelchen vom Schmelzp. 220—220,5° (wenig vorher Erweichen, Vorbad 210°) und löst sich fast gar nicht in kaltem, sehr schwer in heißem Wasser; um ihn zu lösen, bringt man ihn zweckmäßig in feine Verteilung, indem man seine konz. Acetonlösung mit Wasser fällt und dann kocht. In kaltem Alkohol ist er ziemlich schwer, in heißem leicht, in kaltem Benzol mäßig leicht, in heißem sehr leicht, in Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, in der Hitze ziemlich schwer, in Aceton schon in der Kälte leicht löslich; aus letzterem erscheint er

¹⁾ Vgl. II α in Tab. 6 und entsprechende Spalte in Tab. 7. Bezüglich der Formel vgl. die Einleitung.

beim Verdunsten in großen, büschelförmig angeordneten Nadeln.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen führen zur Formel $C_{17}H_{20}O_4$.

I. 0,1858 g gaben 0,4818 CO_2 und 0,1180 H_2O .

II. 0,1319 g „ 0,3406 CO_2 „ 0,0855 H_2O .

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4$	Gef.	
C	70,83	70,72	70,43
H	6,94	7,06	7,20

Mol.-Gewicht (nach Lehner) in Aceton. K = 16,7.

	I	II	
Substanz	0,5488 g	0,5214 g	
Aceton	17,39 „	13,23 „	
Siedeerhöhung	0,19°	0,228°	
Gef. Mol.-Gew.	277,4	288,7	(Ber. = 288)

Dixylochinolmonomethyläther löst sich sehr schwer in kalter, leichter in warmer Natronlauge; zur Erkennung seiner Acidität ist es ratsam, die konz. alkoholische oder besser noch acetonische Lösung mit etwas doppelt-normaler Ätzelauge zu versetzen; die Flüssigkeit färbt sich sofort citronengelb und bleibt auch beim Verdünnen mit dem zwei- bis dreifachen Raumteil Wasser klar. Beim Ansäuern entfärbt sie sich und die Säure fällt — je nach der Konzentration mehr oder minder bald — in weißen Krystallflocken aus, die sich bei mehrmaligem Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge mit citronengelber Farbe wieder lösen. Der Äther besitzt also, wie die einfachen Chinole, schwach saure Eigenschaften.

Seine alkoholische Lösung entfärbt sodahaltiges Permanganat augenblicklich.

Acetylderivat des Di-p-xylochinolmonomethyläthers.

Die Lösung von 0,5 g des letzteren und von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat in Essigsäureanhydrid wird nach einstündigem Kochen mit Wasser zersetzt, die ausgeschiedenen Krystalle abgenutscht und mit Wasser gewaschen (0,5 g vom Schmelzp. 165—180°). Aus siedendem Alkohol, dann aus heißem Ligroin bis zur Schmelzpunkts-

konstanz umkrystallisiert, stellen sie feine, weiße Nadelchen vom Schmelzp. 191—192° dar (Vorbad 183°; Hg bis 150° im Bad). Sie lösen sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Ligroin; aus beiden Mitteln krystallisieren sie beim Erkalten reichlich, aber langsam.

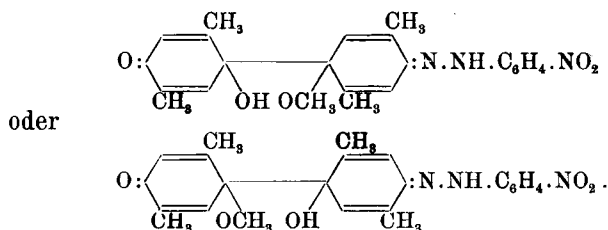
0,1268 g gaben 0,8210 CO₂ und 0,0786 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₂ O ₅	Get.
C	69,09	69,04
H	6,67	6,88

Kochende Natronlauge verseift das Acetylderivat; die dabei entstehende Essigsäure wurde mittelst der Kakodyl- und Eisenreaktion nachgewiesen.

Phenylhydrazin, nebst einem Tropfen Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Dixylochinolmonomethyläthers hinzugesetzt, erzeugt nach längerem Stehen farblose, stark glänzende Kryställchen, die bei etwa 260° schmelzen. (Nicht auf Konstanz geprüft.) Genauer untersucht wurde das

Mono-p-nitrophenylhydrazon des Di-p-xylochinolmonomethyläthers.



0,15 g des in möglichst wenig Alkohol gelösten Dichinoläthers werden bei Zimmertemperatur mit einer wäßrigen Lösung von 0,2 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat über Nacht stehen gelassen. Allmählich scheiden sich braune Kryställchen ab, die abgenutscht und mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen werden (0,15 g; Schmelzp. 265° uncorr.).

Aus dem Filtrat krystallisieren nach weiteren 2 Tagen 0,04 g braune Krystalle (Schmelzp. 275°, uncorr.), zu

denen sich noch 0,03 g braune Krystallflocken gesellen, wenn man die zuvor konzentrierte Mutterlauge mit Wasser verdünnt.

Das aus heißem Amylalkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisierte p-Nitrophenylhydrazon bildet goldgelbe, stark glitzernde Kryställchen (Nadeln?) vom Schmelzp. 272—272,5° (Vorbad 245°); in kalter wäßriger Natronlauge löst es sich (innerhalb kurzer Zeit) nicht merkbar, in warmer ziemlich schwer mit orangeroter Farbe; Zusatz von Alkohol vertieft die Nuance zu intensivem Carmoisinrot. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit citronengelber Farbe auf und scheidet es auf Wasserezusatz (wohl unverändert) wieder aus.

0,1102 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 24° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_{25}H_{25}O_5N_3$

Gef.

N

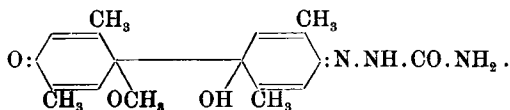
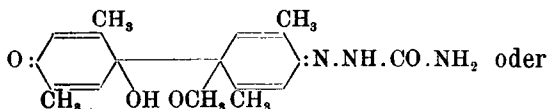
9,93

9,87

Aus der amylalkoholischen Mutterlauge läßt sich ein ähnlich aussehender, etwa 10° höher schmelzender Körper isolieren, der aus Mangel an Material nicht in reinem Zustand dargestellt oder gar analysiert werden konnte. Es bleibt dahingestellt, ob ein Isomeres oder ein Bishydrazon vorliegt.

Im Gegensatz zu den Hydrazonen der „einfachen“ Chinole¹⁾ anhydriert sich das vorliegende Nitrohydrazon nicht, wenigstens nicht von selbst, zu dem entsprechenden Azokörper.

Monosemicarbazon des Di-p-xylochinolmonomethyläthers



¹⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1424 (1902); ebenda 33, 3620, 3656, 3657 (1900)-

0,3 g des Dichinoläthers werden in 14 ccm lauwarmem Alkohol suspendiert und mit 2 ccm Eisessig versetzt. Nach kurzem Erwärmen (nicht bis zum Sieden) der nunmehr klaren Flüssigkeit fügt man eine wäßrige gesättigte Lösung von 0,26 g salzsaurem Semicarbazid und 1,5 ccm einer ebensolchen von Natriumacetat hinzu. Nach einigen Minuten gelinden Erhitzens krystallisieren weiße, atlasglänzende Blättchen aus, die nach kurzer Zeit den Gefäßinhalt in einen dicken Krystallbrei verwandeln. Man unterbricht das Erwärmen, saugt nach 48 Stunden ab und wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser. Die naphthalinartigen Blättchen stellen das in der Überschrift bezeichnete Carbazon in reinem Zustand dar; bei der Krystallisation aus der eben erforderlichen Menge siedenden Eisessigs reduziert sich das Gewicht um 0,02 g, ohne daß sich der Schmelzpunkt ändert.

Löslichkeit: schwer in kochendem, noch viel schwerer in kaltem Alkohol; leicht in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Eisessig. Schmelzp. 272—273° (wenige Grade vorher Sintern, Vorbad 230°).

0,1019 g gaben 0,2341 CO₂ und 0,062 H₂O.

0,1373 g „ 16 ccm Stickgas bei 24° und 721 mm Druck.

Ber. für C₁₈H₂₃O₄N₃

Gef.

C 62,60

62,65

H 6,66

6,76

N 12,17

12,40

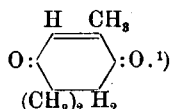
Diese Analysenzahlen beziehen sich auf ein bei 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes, aus Eisessig krystallisiertes Präparat. Als 0,2962 g bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz verblieben, verloren sie beim Erhitzen auf 115° 0,0456 g, während sich für 1 Mol. Krystalleisessig 0,0438 g berechnen. Dem nicht in der Wärme getrockneten Semicarbazon scheint daher die Formel C₁₈H₂₃N₃O₄ + CH₃.COOH zuzukommen.

Das Harz IV (S. 295) enthält die Hauptmenge der Reaktionsprodukte (s. Tabelle 8—12). Abgesehen von

reichlichen Harzmengen (*Gα*, Tabelle 8; *Jα*, Tabelle 9; *Lα*, Tabelle 11; *Pε*, Tabelle 12; über die Eigenschaften des Harzes vgl. Versuch I, S. 294) wurden daraus erhalten:

weitere Mengen p-Xylochinon (*a*, Tabelle 8; *h*, Tabelle 9) und p-Xylohydrochinon (*f*, Tabelle 9; *n*, *o*, Tabelle 10; *L*, *v*, Tabelle 11) sowie von Dixylochinolmonomethyläther (*β*, Tabelle 8) — ferner von folgenden, im vorgehenden noch nicht beschriebenen Stoffen:

Dihydrotrimethylchinon,



Glasglänzende, stark lichtbrechende, oft 7—8 cm lange Säulen²⁾ (aus langsam erkaltendem Gasolin) oder glänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Den schwach gelblichen Krystallen des trimethylierten Dihydrochinons sind, auch wenn man der Vorschrift genau folgt und wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert, des öfteren die ganz farblosen Prismen des (später zu beschreibenden) Tetramethyldiketoexamethylens beigemischt; man überzeuge sich durch die Schärfe des Schmelzpunkts und sorgfältige Betrachtung mit der Lupe von der Einheitlichkeit des Präparats. Einen großen Teil des Tetramethyldiketoexamethylens kann man übrigens durch mechanische Auslese (auf schwarzem Glanzpapier) leicht beseitigen; die letzten petrolätherischen Mutterlaugen ergeben stets ein Gemisch beider, einander sehr ähnlicher Körper.

¹⁾ *p* (11,9 g), *q* (2 g), Tabelle 10; *u* (1,4 g), Tabelle 11. — Niedrig siedende Fraktionen (Siedepunkt bis 114° bei 10 mm) S. 309 (2,57 g).

²⁾ Die Bestimmung der Krystalle verdanken wir der Freundlichkeit von Frl. Privatdozent Dr. Hezner, welche uns schreibt: „System monoklin. Teils gerade, teils schiefe Auslöschung. Wahrscheinlich hemimorph.“

Dihydrotrimethylchinon schmilzt bei 86° , besitzt einen angenehm campherähnlichen, intensiven und charakteristischen Geruch und ist äußerst leicht mit Dampf flüchtig. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht, in warmem Petroläther sehr leicht löslich; aus beiden Mitteln kry- stallisiert es beim Abkühlen reichlich aus. Alkohol, Äther, Benzol, Aceton nehmen es schon in der Kälte spielend auf.

I. 0,1417 g gaben 0,3675 CO_2 und 0,1046 H_2O .

II. 0,1478 g „ 0,3820 CO_2 „ 0,1087 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.	
		I	II
C	71,05	70,73	70,49
H	7,89	8,20	8,17

Mol.-Gew. (Kryoskop. nach Beckmann in Benzol) $K = 50$.

	I	II	III	
Substanz . . .	0,0951	0,2193	0,3752	
Lösungsmittel .	12,70 g	12,70 g	12,70 g	
Erniedrigung .	0,268 $^{\circ}$	0,598 $^{\circ}$	0,989 $^{\circ}$	
Mol.-Gew. . .	139,7	144,4	149,4	Ber. = 152

Die wäßrige Lösung des trimethylierten Dihydrochinons färbt sich auf Zusatz verdünnter Ätzlauge citronengelb und entfärbt sich bei sofortigem Ansäuern wieder vollständig; läßt man die alkalisierte, gelbe Lösung einige Minuten (an der Luft, im Reagensrohr) stehen, so nimmt sie eine mäßig starke, gelbgrüne Fluoreszenz an und bei nunmehrigem Ansäuern bleibt sie *ganz schwach* gelblich und zeigt keine Fluoreszenz.

Beim Hinzufügen des $1\frac{1}{2}$ fachen Volumens doppelt- normaler Natronlauge zur konz. alkoholischen Lösung des Dihydrotrimethylchinons wird die Flüssigkeit, ohne daß eine Fällung entsteht, zu allererst gelb, dann sofort braun und nimmt gleichzeitig eine sehr intensive, an Fluorescein erinnernde Fluoreszenz an; bei unmittelbar folgendem Ansäuern wird sie hellgelb, fluoresciert noch (obwohl viel schwächer als in alkalischem Zustand), trübt sich und scheidet bald fast farblose, sehr viel höher

schmelzende Krystalle¹⁾ ab, deren Untersuchung uns leider nicht mehr möglich war. Vielleicht handelt es sich um eine durch Ringspaltung erzeugte Säure der Fettreihe.

Kochende verdünnte Mineralsäure bewirkt keine merkbare Änderung; beim Erwärmen mit Eisenchlorid entwickelt sich kein Chinongeruch, wie denn überhaupt das trimethylierte Dihydrochinon in keiner Weise an Chinone erinnert.

Seine wäßrige sodahaltige Lösung entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich.

p-Nitrophenylhydrazone des Dihydrotrimethylchinons.

Die lauwarme, wäßrige Lösung des trimethylierten Dihydrochinons (0,5 g, 1 Mol.) wird mit einer Lösung von (1,26 g, $2\frac{1}{2}$ Mol.) p-Nitrophenylhydrazin in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die alsdann abgeschiedenen orangegelben Flocken werden abgesaugt (0,47 g, Schmelzpunkt etwa 260°) und durch Krystallisation aus heißem Eisessig gereinigt. Eine nach 4 Stunden im Filtrat entstehende Absonderung von ähnlichem Aussehen (0,11 g, Schmelzp. 240°) erfährt die gleiche Behandlung; nach weiterem 10 stündigem Stehen ergibt sich eine dritte (0,18 g) und nach abermals 48 Stunden eine vierte Krystallisation (0,15 g).

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man 0,08 g braune bis orangerote²⁾, diamantglänzende Nadelchen mit bläulichem Metallschimmer, deren Strich gelb ist. Auf etwa 300° erhitzt, bräunen sie sich, dann sintern sie allmählich zusammen und zersetzen sich unter Aufschäumen bei 306—308°. Fortgesetztes Umlösen aus Eisessig und aus Amylalkohol ändert nichts an dieser Erscheinung.

¹⁾ Das Filtrat verliert seine Fluorescenz allmählich (z. B. in 48 Stunden) von selbst.

²⁾ Die Tiefe der Färbung hängt von der Dicke der Krystalle ab.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon löst sich in den gewöhnlichen organischen Mitteln auch in der Wärme schwer, Eisessig und Amylalkohol nehmen es in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer — heißes Pyridin leicht, kaltes ziemlich schwer auf.

Verdünnte Ätzlauge löst (innerhalb kurzer Zeit) in der Kälte nicht, beim Erhitzen etwas und zwar mit schwach violettroter, beim Abkühlen wieder verschwindender Farbe; auf Zusatz von Alkohol entsteht eine klare, stark violettrote Lösung, die sich beim Verdünnen mit viel Wasser unter Abscheidung gelber Krystalle entfärbt (Hydrolyse). Die Farbe des Nitrophenylhydrazons in konz. Schwefelsäure ist dunkel orangerot.

0,1178 g¹) gaben 0,2709 CO₂ und 0,0621 H₂O.

0,0901 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 16° und 728 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N ₃	Gef.
C	62,72	62,75
H	5,92	5,86
N	14,63	14,84

Die Eisessig-Mutterlaugen werden mit Wasser versetzt und der ausfallende Niederschlag erst aus Eisessig, dann aus Toluol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Man erhält 0,2 g orangegelbe bis orangebraune²⁾ Blättchen oder flache Nadeln vom Schmelzpunkt 244,5—245,5° (Vorbad 220°), die von allen Lösungsmitteln leichter aufgenommen werden als das zuvor beschriebene Nitrophenylhydrazon.

Verdünnte Natronlauge löst das niederer schmelzende Präparat in der Kälte (bei kurzem Stehen) nicht merkbar, beim Erwärmen aber vollständig tief violettrot; beim Abkühlen wird die Farbe heller und fuchsinrot, ohne daß eine Abscheidung erfolgt; fügt man Alkohol zu dieser

¹⁾ Die C, H-Bestimmung dieses und des isomeren Nitrohydrazons wurde mit Bleichromat ausgeführt.

²⁾ Auch hier hängt die Nuance von den Krystallisationsbedingungen ab; doch ist sie nie so dunkel wie beim Isomeren; auch wurde der für letzteres charakteristische Metallschimmer nicht beobachtet.

Lösung, so wird sie intensiv rotviolett und beim Verdünnen mit (selbst viel) Wasser wird sie nicht gelb. Dieses Nitrohydrazon ist also offenbar stärker sauer als das höher schmelzende.

Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe und scheidet auf Wasserzusatz citronengelbe Flocken (wohl unverändertes Hydrazon) aus.

0,1268 g gaben 0,2920 CO₂ und 0,0713 H₂O.

0,1340 g „ 0,3076 CO₂ „ 0,0727 H₂O.

0,0708 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 17° und 729 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N ₃	Gef.
C	62,72	62,80 62,61
H	5,92	6,29 6,03
N	14,63	14,74

Wiederholung des Versuchs mit 0,7 g Dihydrotrimethylchinon bei etwas höherer Temperatur (etwa 80°) ergab 0,4 g des höher und 0,3 g des tiefer schmelzenden Nitrophenylhydrazons in analysenreinem Zustand.

Bis-Semicarbazon des Dihydrotrimethylchinons.

Eine unter Rückflußkühlung bereitete Lösung von 0,5 g trimethyliertem Dihydrochinon in heißem Wasser wird nach dem Erkalten mit 0,8 g in wenig Wasser befindlichem Semicarbazidchlorhydrat und etwa 25 Tropfen gesättigtem Natriumacetat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen¹⁾ wird eine Trübung bemerkbar, die langsam zu einem glänzend weißen, krystallinischen Bodensatz wird; nach 20 Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, wiegt derselbe 0,5 g (Schmelzp. 280°, Aufschäumen, Dunkelfärbung); aus dem Filtrat krystallisieren allmählich weitere 0,25 g (Schmelzp. 310°, Aufschäumen, Schwarzfärbung). Das ohnehin ziemlich reine Präparat wird in wenig heißem Eisessig gelöst und durch Zusatz von viel Alkohol unter Umrühren und Eiskühlung wieder zur Abscheidung gebracht. Nach Wieder-

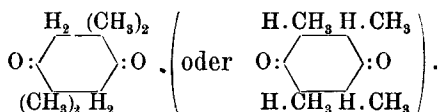
¹⁾ Ist die Lösung sehr verdünnt, so erscheint die Ausscheidung erst nach einem Tag oder noch später.

holung dieses Verfahrens schwärzen sich die schnee-weißen Krystalle erst gegen 400° (Vorbad 230°); ob sie geschmolzen sind, ist wegen ihrer bei der hohen Temperatur sehr dunklen Farbe nicht erkennbar.

0,1079 g gaben (bei 115° getrocknet) 31,7 ccm Stickgas bei 21° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_2N_6$	Gef.
N	31,58	31,64

*Tetramethyldiketoexamethylen*¹⁾,



Farblose, glasglänzende Prismen von rhombischem Habitus, die durch intensiven campher- oder vielleicht noch eher borneol- und zugleich pfefferminzartigen, dem p-Dimethyldiketoexamethylen äußerst ähnlichen, auch an das zuvor beschriebene Dihydrotrimethylchinon erinnernden Geruch²⁾ ausgezeichnet sind; wie letzteres ist es äußerst leicht mit Dampf flüchtig. Es schmilzt bei 110—111° und löst sich in kochendem Wasser leicht, in kaltem recht schwer, in heißem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer, in warmem Gasolin leicht, in kaltem schwer; letzteres Lösungsmittel oder Wasser eignet sich zum Umkrystallisieren kleiner Mengen.

0,1040 g gaben 0,2733 CO₂ und 0,0895 H₂O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,43	71,67
H	9,52	9,56

Das Keton ist in Alkalien, die es hell citronengelb färben und sehr bald eine schwache, gelbgrüne Fluorescenz erzeugen, nicht merkbar löslicher als in Wasser; gießt man seine alkoholische Lösung in wäßrige Ätzlauge, so fällt es wieder aus. Sowohl beim Schütteln mit Benzoylchlorid

¹⁾ Na, Tabelle 12; b; O, S. 309 bzw. 316. Über die Formel vgl. die Einleitung S. 279—281.

²⁾ Der Geruch beider erinnert an den des Xylochinolmonomethyläthers, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1931 (1907).

in alkalischer Suspension als bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen (von 0,2 g) mit so viel Essigsäureanhydrid, daß nach der angegebenen Zeit alles gelöst ist, und (0,2 g) wasserfreiem Natriumacetat bleibt es unverändert. Es entfärbt sodahaltige Permanganatlösung sofort.

Eine Verbindung mit Natriumbisulfit darzustellen, gelang nicht; der Versuch konnte allerdings nur mit minimalen Substanzmengen (im Reagensglas) ausgeführt werden.

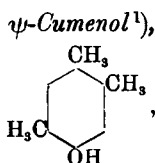
Bis-Semicarbazon des Tetramethyldiketohexamethylens.

0,125 g Tetramethyldiketohexamethylen werden in alkoholhaltigem, warmem Wasser gelöst und eine Lösung von 0,175 g salzsaurem Semicarbazid in wenig gesättigtem, wäßrigem Natriumacetat hinzugefügt. Nach einigem Stehen krystallisieren weiße Nadelchen aus, während der Geruch des Diketons völlig verschwindet. Nach 20stündigem Stehen wird filtriert und mit Wasser gewaschen; die so erhaltenen 0,207 g stellen das in der Überschrift bezeichnete Semicarbazon in reinem Zustand dar; sein bei 330° liegender Schmelzpunkt (unkorr., Aufschäumen) ändert sich nicht, wenn man es in kaltem Eisessig löst und durch Verdünnen mit etwas Wasser wieder zur Abscheidung bringt. Es löst sich in Eisessig in der Kälte ziemlich, in der Hitze sehr leicht; in anderen üblichen organischen Mitteln, ebenso in Wasser, ist es selbst beim Kochen sehr schwer löslich.

I. 0,0657 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 17° u. 725 mm Druck.

II. 0,0388 g „ 10,7 ccm „ „ 17° „ 725 mm „ .

	Ber. für		Gef.
	$C_{12}H_{22}O_2N_6$	I	II
N	29,79	30,32	30,52



¹⁾ Mittlere Fraktionen (Siedep. $114-122^{\circ}$ bei 10 mm Druck) S. 309; Pk, m, Tab. 12; Q 1. Fraktion, S. 316.

erhielten wir, nachdem es aus kochendem Wasser, wenig siedendem Gasolin und dann abermals aus kochendem Wasser umkrystallisiert war, in Form langer, biegsamer, seideglänzender, farbloser Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt $70,5-71,5^{\circ}$, die mit Dampf sehr leicht flüchtig, in Alkali löslich sind und intensiv nach Phenol riechen. Es entsteht offenbar als Reduktionsprodukt des ψ -Cumochinols. Im gleichen Bad erhitzt, schmilzt es genau wie Pseudocumenol und wie die Mischung beider; auch die übrigen Eigenschaften stimmen durchweg überein. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine gelblich-weiße Trübung.

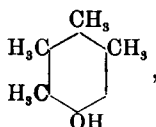
0,1435 g gaben 0,4177 CO_2 und 0,1158 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	Gef.
C	79,41	79,39
H	8,83	8,96

Zu weiterer Kontrolle wurde (durch Bromieren in Eisessig) das Dibromderivat dargestellt, das sich bei direktem Vergleich mit einem aus ψ -Cumenol hergestellten Vergleichspräparat¹⁾ identisch erwies; Schmelzpunkt beider und der Mischung $148-149^{\circ}$.

Das dem vorigen homologe

*Prehnitenol*²⁾,



reinigten wir, indem wir es zunächst in verdünnter Ätzlauge lösten und mit Schwefelsäure wieder fällten, dann aus heißem Wasser und schließlich aus Petroläther bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisierten. Weiße, seideglänzende, stark verfilzte Nadeln vom Schmelzpt. $82,5$ bis $83,5^{\circ}$ (schon bei 81° Erweichen). Den vorliegenden

¹⁾ Auwers [Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2657 (1885)] gibt 149° an.

²⁾ S. letzte Fraktionen (Siedep. über 124° bei 10 mm Druck) S. 309; Q 2. Fraktion, S. 316.

Angaben fügen wir hinzu, daß seine wäßrige Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid nach wenigen Sekunden eine weißlichgelbe Trübung gibt, daß es schon mit ungespanntem Dampf ziemlich leicht flüchtig ist und beim Erwärmen mit Wasser stark nach Phenol riecht, während die trocknen Krystalle fast keinen Geruch besitzen. In Wasser löst sich Prehnitenol selbst in der Hitze schwer, in den üblichen organischen Mitteln (außer Gasolin) auch ohne Erwärmen leicht.

0,1399 g gaben 0,4093 CO_2 und 0,1189 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	Gef.
C	80,00	79,79
H	9,33	9,44

Die sich aus der Analyse und den Eigenschaften ergebende Annahme, daß wir das von Limpach¹⁾ und von Töhl²⁾ beschriebene Prehnitenol (vic. Tetramethylphenol) in Händen hatten, bestätigte sich bei direktem Vergleich mit einem aus prehnitolsulfosaurem Natrium und schmelzendem Kali dargestellten Präparat, das wir der Freundlichkeit des Hrn. Störmer in Rostock verdanken. Beide Stoffe schmelzen, einzeln und in Mischung, gleich und zwar bei 82,5—83,5°.

Die schließlich noch ölig gebliebenen Anteile neutralen Charakters O (S. 316), die möglicherweise noch einen der in der tabellarischen Zusammenstellung S. 275 (der Einleitung) aufgeführten, aber im experimentellen Teil nicht erwähnten Körper enthalten, konnten bisher leider nicht verarbeitet werden. Sie wurden im Vakuum destilliert und von der Hauptfraktion (Siedep. 130—131°, 18 mm) folgende Orientierungsanalyse ausgeführt:

I. 0,1403 g gaben 0,3933 CO_2 und 0,1185 H_2O .

II. 0,1493 g „ 0,4259 CO_2 „ 0,1262 H_2O .

Gef.: C 76,45 77,80 H 9,38 9,39

Molgew. kryosk. nach Beckmann in Benzol: 153; 157,7; 167,7.

¹⁾ Limpach, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 645 (1888). Schmelzpunkt 80—81°.

²⁾ Töhl, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 907 (1888). Schmelzp. 86—87°.

Siehe zunächst Tabellen 5—11, S. 310—314.

Die nach der Reduktion mit SO_2 ölig gebliebenen, dampfflüchtigen Anteile *g* (Tabelle 9), *t* und *w* (Tabelle 11) wurden vereinigt (zusammen 50,2 g) und einer dreimaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei nach jeder Fraktionierung die einzelnen Destillate längere Zeit im Eisschrank verblieben und diejenigen Fraktionen, die dabei Krystalle absetzten, nach starker Abkühlung in einer Kältemischung abgesaugt wurden.

Dabei erhielt man:

aus den niedrigst siedenden Fraktionen (Siedepunkt etwa 100—114° bei 10 mm), 2,57 g *Dihydrotrimethylchinon* (s. S. 300);

aus den mittleren Fraktionen (Siedepunkt etwa 114° bis 122° bei 10 mm), 2,48 g *ψ-Cumenol* (s. S. 306);

aus den letzten Fraktionen (Siedepunkt über 124° bei 10 mm), 2,15 g *Prehnitenol* (s. S. 307).

Verarbeitung der ölig gebliebenen Anteile, siehe Tabelle 12, S. 315.

Öl b (Tabelle 12) wird im Vakuum unter 8 mm Druck fraktioniert. Die erste Fraktion (3,2 g; Siedepunkt bis 112°) setzt beim Stehen Krystalle ab, die nach starker Abkühlung abgenutscht und auf Ton verstrichen werden: 0,18 g, Schmelzp. 102—108°; aus heißem Petroläther, dann aus Alkohol zur Konstanz umkrystallisiert, schmelzen sie bei 110—111° und erweisen sich als *Tetramethyldiketoheexamethylen* (vgl. S. 305).

Die zweite Fraktion (6,2 g, Siedep. 112—138°), die noch etwas alkalilösliche Bestandteile enthält, wird in wenig Äther gelöst und mit Natronlauge (1:5) erschöpfend ausgeschüttelt: *Äther O*, *alkalische Extrakte Q*.

Äther O wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit dem flüssig gebliebenen Teil der ersten Fraktion zusammen nochmals im Vakuum (15 mm) fraktioniert: die ersten Fraktionen (4,05 g, Siedep. 105—130°) ergaben nach starker Abkühlung 0,08 g Krystalle, die,

Tabelle 5.

Versuch II. Krystalle I: 95 g, mit Dampf destilliert.

Kolbenrückstand A		Destillat B abgenutscht		
mit siedendem Wasser ausgezogen und heiß von ganz wenig schwarzem Harz abfiltriert. Beim Erkalten 42,2 g. Durch Konzentrieren der Mutterlauge weitere 6,4 g	→	<i>Krystalle e</i> 44,5 g	→ <i>p</i> -Xylochinon	
		<i>Filtrat f</i> ausgeäthert: 1,6 g gelbe bis rote, ölbaltige Krystalle; auf Ton verstrichen		
		<i>Krystalle g</i> 0,95 g; aus Alkohol umkrystallisiert		
		<i>Krystalle i</i> 0,7 g	→ <i>p</i> -Xylochinon	
		<i>Mutterlauge k</i> verdunstet	→ vorwiegend <i>Dihydrotrimethylchinon</i> (s. Tab. 10)	
		<i>Ton h</i> mit Äther extrahiert	→ s. Tab. 9	

Tabelle 6.

Versuch II. Krystalle II: 14 g, mit Dampf destilliert:

Kolbenrückstand C		Destillat D	
heiß filtriert		abgenutscht	
<i>Filtrat α</i> mit Ligron ausgekocht und heiß von sehr wenig ungelöstem Harz abfiltriert. Beim Erkalten 0,8 g weiße Krystalle. Schmelzp. 216°, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt: Schmelzp. 220—220,5°.	<i>Filtrat β</i> beim Erkalten 3,2 g, durch Konzentration der Mutter- lange weitere 2,1 g nicht ganz reines	<i>Krystalle g</i> 6,9 g	<i>Filtrat h</i> ausgeäthert: 1,1 g öldurchtränkte, rote Krystalle, auf Ton verstrichen
<i>Diätylochinolmonomethyl-äther</i> ↓	p-Xylohydrochinon	<i>Krystalle l</i> 0,5 g	<i>Krystalle i</i> 0,6 g; aus Alkohol umkrystallisiert
		p-Xylochinon	<i>Mutterlange m</i> verdunstet
			hauptsächlich Dihydrotrimeethylchinon s. Tab. 10
			<i>Ton k</i> mit Äther extrahiert
			s. Tab. 9

Tabelle 7.

Versuch II. Krystalle III: 19 g; ergaben bei gleicher Aufbereitungsweise:

1,7 g	4,8 g nicht ganz reines	9,0 + 0,8 g	0,15 g aus Mutterlange m	1,3 g Ton- extrakt k
↓	↓	↓	↓	↓
<i>Diätylochinolmonomethyl-äther</i>	p-Xylohydrochinon	p-Xylochinon	hauptsächlich Dihydrotrimeethylchinon s. Tab. 10	s. Tab. 9

Tabelle 8.

Versuch II. Harz IV: 205 g, mit Dampf destilliert:

Destillat H	
fraktioniert aufgefangen	
Erste Fraktion	Zweite Fraktion
soweit Krystalle übergehen; abgenutscht	
<i>Filtrat δ</i>	
zusammen fraktioniert ausgeäthert	
<i>Äther 1</i>	<i>Äther 2</i>
(1. Ausschüttelung)	(2.—6. Ausschüttelung)
54,7 g rotes Öl <i>c</i>	17,7 g mit Krystallen durchgesetztes, rotes Öl; abgenutscht und auf Ton verrieben
<i>Krystalle a</i>	<i>Krystalle d</i>
6,0 g	6,3 g, Schmelzpunkt 67—70°
<i>p</i> -Xylochinon	hauptsächlich Dihydrotribromchinon
	s. Tab. 9
<i>Mutterlauge b</i>	<i>Öl e</i>
verdunstet ergab 7,6 g Krystalle Smp. 78—85°	9,8 g + Ton
hauptsächlich Dihydrotribromchinon	s. Tab. 9
s. Tab. 10	
<i>Rückstand α</i>	
Harz nicht weiter verarbeitet (vgl. Versuch I, S 294)	
<i>Ligroinauszug β</i>	
verdunstet und zurückbleibendes Harz wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert	
0,7 g	
Dicylochinolmonomethyläther	

Tabelle 9.

Versuch II. Die dampfflüchtigen, öligen Anteile *Ih* (Tab. 5), *IIk* (Tab. 6), *IIIk* (Tab. 7), *IVc* und *e* (Tab. 8) wurden vereinigt und nochmals mit Dampf destilliert.

Destillat K	
in zwei Fraktionen aufgefangen	
Erste Fraktion	Zweite Fraktion
abgenutscht und mit Äther gewaschen	
<div> <div>Krystalle γ</div> <div>1,6 g, Schmelzp. 75–105°; aus Alkohol umkrystallisiert</div> </div>	<div> <div>Filtrat δ</div> <div>vereinigt und fraktioniert ausgeäthert</div> </div>
<div> <div>Krystalle h</div> <div>0,9 g</div> </div>	<div> <div>Äther 1</div> <div>(1. Ausschüttelung) 52,4 g Öl k</div> </div>
<div> <div>Krystalle i</div> <div>Mutterlauge i verdunstet: 0,6 g Krystalle Smp. 75–80°</div> </div>	<div> <div>Äther 2</div> <div>(2.–6. Ausschüttelung) 7,7 g Krystalle + Öl, auf Ton verrieben</div> </div>
<div> <div>Krystalle f</div> <div>ganz wenig</div> </div>	<div> <div>Krystalle l</div> <div>3,2 g, Schmelzpunkt 65–70°</div> </div>
<div> <div>Krystalle g</div> <div>Mutterlauge g verdunstet: 0,7 g Öl</div> </div>	<div> <div>Ton m</div> <div>mit Äther extrahiert 4,35 g Öl</div> </div>
<div> <div><i>p</i>-Xylohydrochinon</div> <div>s. S. 309</div> </div>	<div> <div>vorwiegend Dihydro-trimethylchinon</div> <div>s. Tab. 10</div> </div>
<div> <div><i>p</i>-Xylochinon</div> <div>s. Tab. 11</div> </div>	<div> <div>vorwiegend Dihydro-trimethylchinon</div> <div>s. Tab. 10</div> </div>

¹⁾ Der Kolbenrückstand enthielt nur Harz (*c*), das nicht weiter verarbeitet wurde.

Tabelle 10.

Versuch II. Die dampfflüchtigen, krystallisierten, bei 65–85° schmelzenden Anteile *Ik* (Tab. 5), *II^m* (Tab. 6), *III^m* (Tab. 7), *IV^b* und *d* (Tab. 8), *i* und *l* (Tab. 9) wurden vereinigt in heißem Wasser suspendiert, unter Erwärmen am Rückfußkühler mit SO₂ gesättigt und mit Dampf destilliert

Kolbenrückstand		Destillat	
nach dem Erkalten abgenutscht	abgenutscht	abgenutscht	
<i>Krystalle n</i> 3,5 g ↓ <i>p</i> -Xylohydrochinon	<i>Mutterlauge o</i> beim Konzentrieren 0,1 g Krystalle, Schmelzp. 202–205°, nicht ganz reines ↓ <i>p</i> -Xylohydrochinon	<i>Krystalle p</i> 11,9 g, Schmelzp. 70–80° Aus Petroläther umkrystallisiert: Schmelzp. 86° (konstant) ↓ <i>Dihydrotrimethylchinon</i> ¹⁾	<i>Mutterlauge q</i> ausgeäthert: 2 g Krystalle, Schmelzp. 70 bis 75°. Aus Petroläther umkrystallisiert: Schmelzp. 86° (konstant) ↓ <i>Dihydrotrimethylchinon</i> ¹⁾

¹⁾ Mit etwas Tetramethyl/diketohexamethylen verunreinigt; vgl. S. 300.

Tabelle 11.

Versuch II. Die auch nach der zweiten Dampfdestillation ölig gebliebenen Anteile *k* und *m* (Tab. 9.) (zusammen 56,75 g) wurden in Wasser suspendiert, unter Erhitzen am Rückfußkühler mit SO₂ gesättigt und mit Dampf destilliert.

Kolbenrückstand L		Destillat M	
heiß von wenig Harz <i>a</i> abfiltriert, beim Erkalten 1,2 g Krystalle, Schmelzp. 190 bis 195°, durch Konzentration der Mutterlauge weitere 1,7 g Krystalle, Schmelzp. 192–200° 1,2 g Krystalle, Schmelzp. 208–212° 0,3 g Krystalle, Schmelzp. 202–205°, nicht ganz reines ↓ <i>p</i> -Xylohydrochinon		fraktioniert ausgeäthert	
		2.–5. Ausschüttelung	
		<i>I. Ausschüttelung</i> 45,5 l rotes Öl <i>t</i> ↓ <i>Krystalle u</i> 1,4 g, Schmelzp. 70°; aus Petroläther umkrystallisiert, Schmelzp. 86° (konstant) ↓ <i>Dihydrotrimethylchinon</i> s. S. 309	<i>Ton</i> mit Äther extrahiert; nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibendes Öl mit Petroläther verrührt und abgeseugt ↓ <i>Krystalle v</i> 0,26 g weiße Krystalle, Schmelzp. 175° (nicht konstant). Durch Oxydation zu reinem <i>p</i> -Xylochinon und durch seine Reaktionen identifiziert als ↓ <i>p</i> -Xylohydrochinon s. S. 309

Tabelle 12.

Versuch II.

Alle nach der letzten Fraktionierung ölig gebliebenen Anteile (S. 309) wurden vereint in wenig Äther gelöst und mit 50 ccm Natronlauge (1:5) durchgeschüttelt, dann mit weiteren 50 ccm derselben Lauge in kleinen Portionen wiederholt extrahiert.

Äther N		Alkalische Extrakte P	
11,55 g rotes Öl, das bei längerem Stehen im Eisschrank teilweise krystallisierte. Auf Ton verstreichen		mit Schwefelsäure angesäuert und mit Dampf destilliert (Harziger Kolbenrückstand (e) nicht verarbeitet), Destillat abgenutscht	
<div> <div>Krystalle a</div> <div>0,3 g, Schmelzpunkt 102—108°; nach der Reinigung Schmelzpunkt 110—111°</div> <div>→</div> <div>Tetramethyldi-ketohexamethylen</div> </div>		<div> <div>Krystalle k</div> <div>9,3 g</div> <div>→</div> <div><i>ψ</i>-Cumenol</div> </div>	
<div> <div>Öl b</div> <div>→</div> <div>s. S. 309</div> </div>		<div> <div>Krystalle c</div> <div>auf Ton verstreichen</div> <div>→</div> <div>Ton l</div> <div>mit Äther extrahiert</div> <div>→</div> <div>s. S. 316</div> </div>	
		<div> <div>Filtrat d</div> <div>ausgeäthert: 3,65 g rotes Öl; nach längerem Stehen im Exsiccator teilweise krystallisiert. Auf Ton verstreichen</div> <div>→</div> <div>Krystalle m</div> <div>1,9 g</div> <div>→</div> <div><i>ψ</i>-Cumenol</div> </div>	
		<div> <div>Ton n</div> <div>mit Äther extrahiert</div> <div>→</div> <div>s. S. 316</div> </div>	

wie oben beschrieben, gereinigt, als *Tetramethyldiketohexamethylen* identifiziert wurden. Das abgetrennte Öl, sowie die flüssig gebliebene, über 130° siedende Fraktion (3,35 g), sind bisher nicht weiter verarbeitet. Möglicherweise ist darin noch der eine oder der andere der in der Tabelle S. 275 angeführten Körper enthalten.

Die *alkalischen Extrakte Q* wurden mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung fraktionierte man im Vakuum (13 mm) zusammen mit den aus *Ton l* und *n* (Tabelle 12) gewonnenen Extrakten nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels.

Die erste Fraktion (3,9 g, Siedep. 122—130°) erstarrt beim Abkühlen fast völlig zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser konstant bei 70,5—71,5° schmilzt und mit *ψ-Cumenol* identifiziert wurde.

Die zweite Fraktion (1,7 g, Siedep. 130—138°) setzt nur ganz wenig Krystalle ab, deren Menge zur völligen Reinigung nicht hinreichte. Sie sind wahrscheinlich *Prehnitenol*. Das davon abgesaugte Öl wurde bisher nicht untersucht.

Aus 285 g p-Xylochinon wurden bei der Behandlung mit 51,1 g Magnesium und 298 g Jodmethyl — abgesehen von 69,3 g unverändertem Xylochinon — an fast reinen Stoffen isoliert¹⁾:

66,7 g p-Xylohydrochinon.

16,6 g *ψ*-Cumenol.

17,9 g Dihydrotrimethylchinon.²⁾

3,2 g Di-p-xylochinolmonomethyläther.

2,1 g Prehnitenol.

0,5 g Tetramethyldiketohexamethylen.

7,3 g Öl.

Harz.

ψ-Cumochinol (nur in Versuch I isoliert).

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Toluchinon.

Versuch III.

Die wie beim vorigen Versuch hergestellte Lösung von 8 g Magnesiumband in 46,6 g Jodmethyl und 75 ccm

¹⁾ Tatsächlich sind jedenfalls erheblich mehr entstanden.

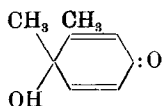
²⁾ Vgl. den Schlußsatz von S. 300.

absolutem Äther wird mit einer Lösung von 40 g Toluchinon¹⁾ in 600 ccm absolutem Äther tropfenweis versetzt und der entstehende, blaugrüne, dicke Brei 10 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Eis + Wasser zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und von ganz wenig ungelösten Flocken abfiltriert. Die ätherische Schicht wurde im Scheidetrichter abgehoben und die wäßrige Schicht fraktioniert ausgeäthert:

Äther	I: Ätherische Schicht + 1. Ausschüttelung .	49,3 g
„	II: 2.—6. Ausschüttelung	1,11 g
„	III: Im Extraktionsapparat erschöpft	0,67 g

Die Einzelheiten der Verarbeitung sind aus den Tabellen 13—15 und in größerer Ausführlichkeit aus der Dissertation von L. Blangey ersichtlich. Hier sei nur noch folgendes bemerkt:

Zu Tabelle 13. Die Anteile Ia, Im, sowie die entsprechenden Anteile von Äther II und III hinterlassen beim Verdunsten einen rotbraunen, dicken Sirup, der die charakteristischen Reaktionen der Chinole mit aller Schärfe zeigt, ohne daß er auf irgend eine Weise in krystallisierte Form zu bringen war.²⁾ Zum Beweis, daß er 3,4-Xylochinol,



enthält, wird er in wenig Wasser aufgenommen, durch ein Naßfilter filtriert und mit einer Lösung von salzsauerm *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt.³⁾ Bei schwachem

¹⁾ In drei Portionen zu je 12, 14, 14 g, die dann zusammen verarbeitet wurden.

²⁾ Auch Mesitylchinol, das — einmal erstarrt — bei 45—46° schmilzt, wird durch geringe Verunreinigungen in flüssigem Zustand erhalten. Vgl. Bamberger und Rising, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3638 (1900).

³⁾ Über die Art dieser Reaktion s. Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1424 (1902).

Erwärmen fallen orangerote, krystallinische Flocken aus, die nach kurzem Stehen filtriert, gewaschen und auf Ton getrocknet werden; aus der Mutterlauge erhält man nach einiger Zeit noch ein wenig des nämlichen Körpers. Zur Reinigung wird er aus Alkohol, dann aus Eisessig, schließlich aus Ligroin bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Er bildet diamantglänzende, orangerote, verfilzte Nadeln, die bei $135-135,5^{\circ}$ (Vorbad 122°) schmelzen und in Alkohol, Ligroin und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich sind.

0,0692 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 18° und 724 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_3$

Gef.

N

16,47

16,65

Die Gesamtausbeute beträgt 0,58 g, entsprechend etwa 0,3 g 3,4-Xylochinol. Zum Vergleich stellten wir den nämlichen Azokörper durch Kondensation von 4-Amino-1,2-xylo mit p-Nitronitrosobenzol dar: 0,63 g des letzteren¹⁾ werden in soviel heißem Eisessig gelöst, daß beim Erkalten nichts auskrystallisiert und nach dem Abkühlen mit 0,5 g gepulvertem 4-Amino-1,2-xylo²⁾ (Schmelzp. 49°) versetzt; die grüne Farbe der Lösung geht sofort in Rot über und nach kurzem Stehen ist die Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Er wird nach einer Stunde abgesaugt. Die mit wenig Eisessig gewaschenen dunkelroten Nadelchen (0,7 g) schmelzen direkt bei 135° , nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (oder Eisessig oder Ligroin) konstant bei $135-135,5^{\circ}$; das Filtrat scheidet über Nacht noch 0,03 g (Schmelzp. 133°), die Mutterlauge auf Wasserzusatz 0,1 g (Schmelzp. 118°) ab. Dies Kondensationsprodukt erweist sich mit dem aus 3,4-Xylochinol und p-Nitrophenylhydrazin erhaltenen Azokörper identisch.

¹⁾ Bamberger und Hübner, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3809 (1903).

²⁾ Dargestellt aus 1-Nitro-3,4-xylo (Schmelzp. 29°) (3 g), 6 g Eisenpulver und 75 ccm doppeltnormaler Essigsäure. Nach beendeter Reaktion alkalisiert und mit Dampf destilliert. Ausbeute 2,2 g an direkt reinem Xylidin (Schmelzp. $48,5-49^{\circ}$).

0,1155 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 16,5° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_3$	Gef.
N	16,47	16,54

Tabelle 13.

Versuch III. Äther I.

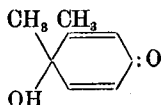
49,3 g schwarze, teerige, stark nach Jod riechende Masse. Wiederholt mit wenig warmem Wasser ausgezogen und durch Naßfilter filtriert:

Filtrerrückstand A ₁ schwarzer Teer		Filtrate B ₁ fraktioniert und zur Hälfte abdestilliert	
Destillat D ₁ gelbe Lösung mit roten Öltropfen, stark nach Chinon riechend		Kolbenrückstand K ₁ rotbraune Lösung, fraktioniert mit Benzol ausgeschüttelt	
Ia	Ib		Ic
1. Ausschüttelung 0,31 g rotbrauner, dicker Sirup; deutliche Chinolreaktion. Mit Wasserausgezogen und mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin gefällt: geringer, orangeroter Niederschlag, zeigt an: 3,4-Xylochinol	2.—10. Ausschüttelung konzentriert und abgekühlt		Rückständige Lösung zur Trockne verdampft und auf Ton verstrichen: 5,6 g braune Nadeln Schmelzp. 120°. Aus Toluol zur Konstanz umkrystallisiert Schmelzp. 126° bis 126,5°.
	Krystalle k 0,37 g weiße Krystalle mit rotem Harz. Schmelzp. etwa 100°. Schwache Chinolreaktion. Aus Ligroin, dann aus Toluol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 126° bis 126,5° (konst.) Toluhydrochinon	Mutterlauge m verdunstet: 0,11 g rotes Harz mit wenig Krystallen, deutliche Chinolreaktion. Mit Wasser ausgezogen u. mit p-Nitrophenylhydrazin gefällt: geringer, orangeroter Niederschlag, zeigt an: 3,4-Xylochinol	Ton verstrichen: 5,6 g braune Nadeln Schmelzp. 120°. Aus Toluol zur Konstanz umkrystallisiert Schmelzp. 126° bis 126,5°. Toluhydrochinon

s. Tab. 14

Äther II und III wurden ganz analog aufgearbeitet.

Damit ist die Orthostellung der beiden Methylgruppen im vorliegenden Xylochinol



erwiesen.

Wie das *p*-Xylochinon und das ihm entsprechende Hydrochinon isoliert und identifiziert wurde, ergibt sich aus Tabelle 14 und 15.

Zu Tabelle 14. Der dampfunflüchtige, alkalilösliche, amorphe Körper, das Hauptprodukt der Reaktion zwischen

Tabelle 14.

Versuch III. Filtrerrückstand A₁ (Tabelle 13) und **Destillat D₁** (Tabelle 13), sowie die entsprechenden Anteile von Äther II und III wurden vereinigt der Dampfdestillation unterworfen.

Destillations- rückstand K etwa 35 g schwarzes alkali- lösliches Harz (s. S. 320), dem durch heißes Ligroin 0,9 g <i>Toluhydrochinon</i> entzogen werden konnten.	Destillat L		
	gelbe Lösung mit roten Öltropfen. In drei Fraktionen aufgefangen und jede für sich ausgeäthert:		
	Destillat 1	Destillat 2	Destillat 3
	1,90 g rotbraunes Öl mit gelben Krystallen. Abgenutscht und auf Ton verrieben.	1,45 g rotbraunes Öl mit wenig gelben Krystallen. Abgenutscht und auf Ton verrieben:	1,10 g rotbraunes Öl O ₃
	Öl O ₁ Krystalle	Krystalle Öl O ₂	
	vereinigt: 0,19 g gelbe Nadeln Schmelzp. 119°. Aus Alkohol, dann aus Ligroin zur Konstanz umkrystallisiert und durch Vergleich mit Typ identifiziert als <i>p</i> -Xylochinon		
	s. Tab. 15	s. Tab. 15	s. Tab. 15

Tabelle 15.

Versuch III.

Die Öle O_1 , O_2 und O_3 (Tabelle 14) wurden vereinigt: 4,2 g; davon 1 g zu Vorversuchen verwendet. Der Rest (3,2 g) wurde in Wasser suspendiert, am Rückflußkühler im SO_2 -Strom erhitzt und mit Dampf destilliert:

Destillat Q		Kolbenrückstand	
ausgeäthert:		eingeengt, heiß von wenig Harz abfiltriert und krystallisieren lassen:	
1,42 g rotbraunes Öl: in 2n-NaOH gelöst und mit Dampf destilliert:		0,94 g Krystalle	
Destillat X ausgeäthert gelbes Öl, nicht weiter verarbeitet	Kolbenrückstand Y angesäuert und mit Dampf destilliert:		Mutterlauge S ausgeäthert: 0,64 g braune, harzige Krystallmasse, Schmelzp. etwa 105°. Aus Ligroin, dann aus Toluol zur Kon- stanz umkrystalli- siert. Schmelzpunkt 126—126,5°. <i>Toluhydrochinon</i>
	Destillat Z ausgeäthert gelbes, phenolartig riechendes Öl: <i>Xylenol?</i> <i>Trimethylphenol?</i>	<i>Toluolanszug T</i> aus heißem Ligroin, dann aus heißem H_2O wiederholt umkrystallisiert. Schmelzpunkt (nicht konstant) 148°. Reaktion des <i>p-Xylohydrochinons</i>	<i>Rückstand U</i> aus heißem Ligroin, dann aus heißem H_2O umkrystalli- siert. Schmelzpunkt (nicht ganz konstant) 210—211°, Typ 217°, Mischung 215°. Reaktion des <i>p-Xylohydrochinons</i>

Toluchinon und Methylmagnesiumjodid (Destillationsrückstand *K*, Tabelle 14), wird beim Fällen seiner alkalischen Lösung durch Säuren in graubraunen bis grauschwarzen Flocken erhalten. Diese sind in Wasser und Benzol sehr schwer, in Äther und Alkohol schon in der Kälte leicht, in Ligroin selbst beim Kochen schwer löslich, beginnen gegen 90° zu sintern und sind erst bei 200° ganz geschmolzen. Alle Krystallisationsversuche blieben erfolglos; auf weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums.

Über aromatische Isothioharnstoffe und ihre Umwandlung in aromatische Orthothiokohlensäureester;

von *F. Arndt*.

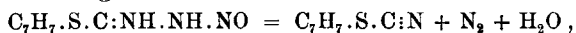
[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 15. August 1911.)

Derivate des Thioharnstoffs, die sich von der Isoform desselben ableiten, also am Schwefel substituiert sind, waren bisher nur in der aliphatischen Reihe bekannt, da sie durch Anlagerung von Halogenalkyl an die betreffenden Thioharnstoffe erhalten wurden.¹⁾ — *Aromatische* Isothioharnstoffe vom Typus der Formeln I und VI können nun erhalten werden durch direkte Anlagerung der aromatischen Mercaptane („Thiophenole“) an die betreffenden *Cyanamide*, eine Reaktion, die ohne

¹⁾ Bernthsen, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 492 (1878); **12**, 575 (1879). Grodzki, ebenda **14**, 2757 (1881). Rathke, ebenda **17**, 308 (1884). Noah, ebenda **23**, 2195 (1890). Bertram, ebenda **25**, 57 (1892).

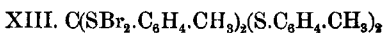
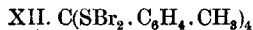
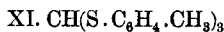
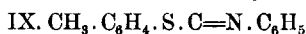
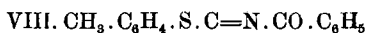
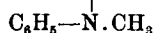
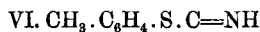
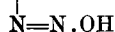
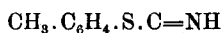
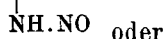
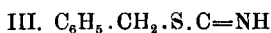
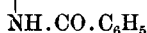
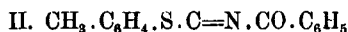
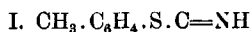
Kondensationsmittel spontan, und beim freien Cyanamid mit großer Leichtigkeit eintritt. Z. B.: $C_7H_7.S.H + CN.NH_2 = C_7H_7.S.C \equiv (NH)(NH_2)$. — Die so erhaltenen aromatischen Isothioharnstoffbasen sind von den isomeren aliphatischen (z. B. Formel III) unterschieden durch charakteristische Fällungsreaktionen, insbesondere die Schwerlöslichkeit ihrer Nitate, die mit steigender Zahl der aromatischen Substituenten zunimmt. Außerdem vermag die Base I charakteristische, noch viel schwerer lösliche Doppelsalze mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu bilden, so daß man damit letztere quantitativ fällen kann; ebenso mit vielen anderen Säuren. — Eine weitere charakteristische Reaktion der aromatischen Tolybase I (im Gegensatz zu der Benzylverbindung III) besteht in der Bildung des Nitrosoderivates IV durch Einwirkung von salpetriger Säure. Diese Nitrosoverbindung geht unter Umständen in den Körper V über. Durch Einwirkung von Säuren wird aus ihr unter gewissen Bedingungen die Base zurückgebildet; meist jedoch wird sie, ebenso wie beim Erhitzen für sich, gespalten nach der Gleichung:



also unter Bildung des *Rhodanids*.

Durch Einwirkung von Ammoniak geht die Nitrosoverbindung in einer im einzelnen noch nicht zu erklärenden Reaktion in den *Tolyester der Orthothiokohlen-säure* $C(S.C_7H_7)_4$ über. Solche aromatische Orthothiokohlen-säureester sind auf andere Weise nicht zu erhalten. Versucht man z. B. den Körper (X) aus Tetrachlorkohlenstoff und Thiokresolnatrium zu syntetisieren, so erhält man statt dessen den Tolyester der *Orthothioameisen-säure* (XI), eine Reaktion, die in dem Einfluß der drei negativen Arylgruppen auf das gemeinsame C-Atom ihre Erklärung finden dürfte. Diese Anschauung findet auch in dem sonstigen Verhalten beider Verbindungen (X und XI) eine Stütze; näheres siehe im Hauptteil. Z. B. kann der Orthothiokohlen-säureester durch Reduktion gespalten

werden in Mercaptan und den Orthothioameisensäureester, wodurch gleichzeitig der Beweis für seine Konstitution erbracht ist. Ferner erhält man aus dem Orthothio-kohlensäureester ein Perbromid (XII), Tetrabromid (XIII) und Disulfoxyd (XIV), während der Orthothioameisen-säureester durch Brom und Oxydationsmittel zum Tolyldisulfid aufgespalten wird.



p-Tolyliothioharnstoff, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$.

40 g *p*-Thiokresol und 20 g Cyanamid werden in etwa 150 ccm Äther gelöst. Nach Ablauf einiger Zeit, deren Länge im wesentlichen von der Konzentration abhängt, tritt spontan ein lebhaftes Aufsieden des Äthers ein, und *p*-Tolyliothioharnstoff beginnt in weißen Kristallen sich abzuscheiden; meist erstarrt das ganze Reaktionsgemisch unter explosionsartigem Verdampfen des Äthers. (Wird die Reaktion zu lebhaft, was zur völligen Verdampfung des Äthers und damit Überhitzung und teilweisen Zersetzung des Reaktionsproduktes führen kann, so fügt man während der Reaktion mehr Äther hinzu.) — Den entstandenen Isothioharnstoff löst man, ohne ihn zu trocknen, in kalter 20—30 prozentiger Essigsäure auf, wobei geringe Mengen unveränderten Mer-

captans in der darüber sich ansammelnden Ätherschicht verbleiben. Aus der essigsäuren Lösung wird die Base mit Sodalösung gefällt. Ausbeute fast quantitativ.

Zur Ausführung der weiter unten beschriebenen Reaktionen löst man die ausgefällte Base in heißer, doppeltnormaler Essigsäure (filtriert, wenn nötig, mit etwas Tierkohle), läßt 12 Stunden stehen, filtriert vom auskrystallisierten Acetat ab und benutzt die so erhaltene konz. Lösung des Acetats, die gut haltbar ist; eine nach längerem Aufbewahren entstandene Trübung läßt sich mit Tierkohle leicht wieder entfernen.

Um die freie Base weiter zu reinigen, kann man sie aus Benzol umkrystallisieren; man erhält so lange, feine, filzende Nadeln, die bei etwa 110° schmelzen.

0,1623 g gaben 0,3437 CO_2 und 0,0920 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	Gef.
C	57,8	57,8
H	6,0	6,3

Der Schmelzpunkt von 110° ist jedoch nicht ganz konstant, da beim Schmelzen Zersetzung eintritt. Der Körper spaltet sich dabei, wie dies auch für die aliphatischen Isothioharnstoffe beschrieben ist, im umgekehrten Sinne seiner Bildung, d. h. in Mercaptan, welches zusammenschmilzt, und *Dicyandiamid*, welches fest bleibt.

Dieselbe Zersetzung tritt auch ein, wenn man versucht, den Isothioharnstoff aus Alkohol zu krystallisieren: löst man ihn nur unter ganz kurzem Erwärmen auf, so krystallisiert er beim Erkalten in ähnlichen Nadeln wie aus Benzol; kocht man die Lösung aber auch nur kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten nichts aus; engt man ein, so erhält man Krystalle von Dicyandiamid (Schmelzpunkt 202°). Noch empfindlicher ist der Körper gegen Alkali.

Um so merkwürdiger ist es, daß p-Tolylmercaptan auch in wäßrig-alkalischer Lösung mit Cyanamid zusammentritt: Aus konz. Lösungen scheidet sich fast momentan der Isothioharnstoff in schön ausgebildeten Nadeln aus.

Die Neigung zu seiner Bildung ist also offenbar sehr groß. Jedoch ist hier die Reaktion nie vollständig, sondern es stellt sich eine Art von Gleichgewicht ein; aus Lösungen, die wenig Mercaptan oder Cyanamid enthalten, erhält man keinen Isothioharnstoff, trotzdem dieser in Wasser kaum löslich ist.

Eine der Entschwefelung der wahren Thioharnstoffe analoge Zersetzung erleidet der Tolyliothioharnstoff durch bloße Berührung mit Silberlösung. Am besten gelingt sie, wenn man die Lösung seines Sulfats mit Silbersulfatlösung versetzt und mit Ammoniak fällt: Man erhält dann nicht die Base zurück, sondern einen gelben Niederschlag, der ein Gemisch der Silbersalze des Mercaptans und Cyanamids darstellt. Aber auch die feste Base färbt sich mit Silbernitrat gelb.

Wegen dieser Zersetzlichkeit zeigt die freie Base auch stets einen schwachen Geruch nach p-Thiokresol, besonders nach längerem Aufbewahren.

Dibenzoat des Tolyliothioharnstoffs. (Formel II.)

Um zu untersuchen, ob die Spaltung des Isothioharnstoffs auch dann stattfindet, wenn am Stickstoffe andere Radikale haften, und gleichzeitig, um ein besser definiertes Derivat der Base zu erhalten, wurde dieselbe benzoyliert. Es gelingt dies am besten nach der Pyridinmethode.

1 Mol. reiner Tolyliothioharnstoff wird in Pyridin gelöst und unter Kühlung 2 Mol. Benzoylchlorid hinzugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen in der Kälte wird das Reaktionsgemisch in viel verdünnte Schwefelsäure gegossen, bis zum völligen Erstarren des ausgefällten Produktes stehen gelassen, und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, radial angeordnete, glänzende Nadeln. Schmelzp. 122—123°. Gut beständig, außer gegen Alkali.

0,1263 g gaben 0,3256 CO₂ und 0,0587 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N ₂ S	Gef.
C	70,6	70,3
H	4,9	5,2

Versucht man die Base nach der Schotten-Baumannschen Methode zu benzoylieren, so erhält man bei vorsichtigem Erhitzen ebenfalls das Dibenzoat; meist jedoch nebeneinander p-Thiokresolbenzoat und sym.-Dibenzoylharnstoff, Schmelzp. 212—214° (bei normalem Erhitzen).

0,1282 g gaben 0,3155 CO₂ und 0,0538 H₂O.

0,1419 g „ 13,2 ccm Stickgas über 23prozentiger Kalilauge bei 21° und 771 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	67,1	67,1
H	4,5	4,7
N	10,5	10,7

Das Auftreten des Dibenzoylharnstoffs ist wohl so zu erklären, daß das primär gebildete Dibenzoat Dibenzoylcarbodiimid abspaltet, welches dann, ähnlich wie von Buddäus¹⁾ für Dibenzoylcyanamid gefunden wurde, sofort unter Wasseraufnahme in sym.-Dibenzoylharnstoff übergeht.

Der Tolyliothioharnstoff läßt sich nicht, wie dies bei den am Stickstoff substituierten Isothioharnstoffen der Fall ist, methylieren. Vielmehr tritt beim Stehen mit Jodmethyl schon in der Kälte, rascher in der Wärme Zersetzung ein unter Bildung von p-Thiokresolmethyläther.

Salze des p-Tolyliothioharnstoffs.

Der Tolyliothioharnstoff ist eine ausgesprochene Base und in verdünnten Säuren, auch Essigsäure, besonders beim Erwärmen ziemlich leicht löslich. Er bildet, wie Guanidin und alle derartigen Körper, Salze mit einem Äquivalent Säure, die schön krystallisiert und im Gegensatz zu der freien Base gut beständig sind. Sie besitzen meist einen schwachen, cocosnußartigen Geruch, der besonders beim Erwärmen der Lösungen hervortritt und auch der freien Base im reinen Zustand zukommen dürfte.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 42, 109 (1890).

Acetat, $C_7H_7 \cdot S \cdot C(NH) \cdot (NH_2) \cdot (C_2H_4O_2) + H_2O$. Dasselbe ist am leichtesten löslich und krystallisiert aus heiß konzentrierten Lösungen der Base in verdünnter Essigsäure beim Erkalten in großen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. 1 Tl. in 5—6 Tln. kalten Wassers löslich. Die bei Zimmertemperatur konz. Lösung ist etwa $\frac{3}{4}$ normal.

0,1687 g gaben 0,3045 CO_2 und 0,1025 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3N_3S$	Gef.
C	49,2	49,2
H	6,6	6,8

Ähnlich löslich sind das *Sulfat* und *Chlorid*, die in glänzenden Nadeln krystallisieren.

Das *Nitrat* ist viel schwerer löslich und scheidet sich beim Versetzen der nicht zu verdünnten essigsauren Lösung mit HNO_3 in glänzenden Blättchen aus. Schmelzpunkt 173° .

0,1532 g gaben 0,1569 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{11}O_3N_3S$	Gef.
S	14,0	14,1

Schwer löslich ist auch das *Chromat*, das auch aus angesäuerten Lösungen der Isothioharnstoffsalze auf Zusatz von K_2CrO_4 in gelben Nadeln auskrystallisiert.

Das *Nitrat-Sulfat*. Ganz anders verhalten sich die Lösungen des Tolyliisothioharnstoffs in Gegenwart von Schwefelsäure. Aus solchen Lösungen fällt z. B. auf Zusatz der geringsten Spur Salpetersäure sofort ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag; die Reaktion tritt selbst bei einer Verdünnung der Salpetersäure von 1:100000 noch ein. Der erhaltene Niederschlag erwies sich als eine Art Doppelsalz aus 1 Mol. Sulfat und 1 Mol. Nitrat, besitzt also die Zusammensetzung $3C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4 + HNO_3$. In reinem Wasser ist die Verbindung in der Kälte schwer, aber merklich löslich; in der Hitze sogar relativ reichlich, krystallisiert aber beim Erkalten so weit wieder aus, daß aus dem Filtrat durch Alkali oder Ammoniak keine Base mehr gefällt wird. Am besten krystallisiert das Salz aus verdünnter Schwefelsäure,

wobei man große, dünne Tafeln mit eisblumenähnlicher Maserung erhält. Schmelzp. 253° .

0,1738 g gaben 0,2496 BaSO₄ (Gesamtschwefel).

0,1793 g „ , mit BaCl₂ gefällt, 0,0636 BaSO₄.

0,1691 g „ , 0,2704 CO₂ und 0,0781 H₂O.

0,2765 g gaben 37,4 ccm Stickgas über 23prozentiger Kalilauge bei 24° und 757 mm Druck.

	Ber. für	Gef.
	$3\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	
S	19,4	19,7
SO ₄	14,6	14,6
C	43,7	43,6
H	5,0	5,2
N	14,9	15,1

Die Substanz enthält also auf 3 At. organischen Schwefel 1 At. Sulfat-Schwefel.

Absolut unlöslich ist das Salz dagegen in einer Lösung, die lösliche Salze der Base enthält, so daß man auf diese Weise *Salpetersäure quantitativ fällen kann*, wenn man nur einen genügend großen Überschuß des Fällungsmittels anwendet.

Bestimmungen von Salpetersäure mittelst p-Tolyliothioharnstoffs.

Molgew. des Nitrats-Sulfats: 659. NO₃ 62.

Es ist so viel von dem Fällungsmittel anzuwenden, daß die Gesamtlösung nach Ausfällung des Niederschlages in bezug auf überschüssiges Fällungsmittel etwa $\frac{1}{4}$ normal ist. Der Niederschlag darf mit reinem Wasser nur ganz kurz gewaschen werden, da sonst merkliche Verluste eintreten.

1. *NO₃-Bestimmung in KNO₃.* 0,1401 g KNO₃ in 10 ccm Wasser gelöst, 10 ccm 2n-H₂SO₄ zugegeben, mit 20 ccm der Acetatlösung gefällt, $\frac{1}{2}$ Stunde in Eis stehen gelassen, hierauf auf einem Gooch-Tiegel an der Saugpumpe abfiltriert, wiederholt mit einer kalten, verdünnten Lösung des Fällungsmittels und einmal kurz mit eiskaltem Wasser, dann mehrere Male mit eiskaltem Alkohol gewaschen und bei $110-120^{\circ}$ getrocknet und gewogen:

0,9183 g Niederschlag.

	Ber.	Gef.
NO_3	61,3	61,6

2. *Bestimmung in AgNO_3 .* Analog ausgeführt:

0,1375 g AgNO_3 gaben 0,5400 g Niederschlag.

	Ber.	Gef.
NO_3	36,5	36,9

Eine allgemeine Anwendbarkeit des Tolyliothioharnstoffs zur Bestimmung von Salpetersäure — also als Ersatz für das von Busch dargestellte „Nitron“, vor dem er den Vorzug hätte, erheblich leichter zugänglich zu sein und eine im Verhältnis zur Salpetersäuremenge sehr große Menge Niederschlag zu geben — wird aber dadurch illusorisch gemacht, daß auch viele andere Säuren analoge Fällungen geben wie HNO_3 , und zwar, im Gegensatz zum „Nitron“, auch Salzsäure. Zwar ist die Reaktion für letztere etwa 100mal weniger empfindlich als für Salpetersäure, aber empfindlich genug, um selbst bei Anwesenheit von ziemlich wenig Chlorwasserstoff eine genaue Bestimmung der Salpetersäure unmöglich zu machen. — Dem Nitrat-Sulfat analoge, schwer lösliche Sulfat-Doppelsalze bilden die meisten einbasischen Säuren, wie HCl , HBr , HJ (das Jodid-Sulfat am schwersten löslich), HF , HNO_2 , HClO_3 , HMnO_4 , HSCN und, merkwürdigerweise, Ferrocyanwasserstoffsäure; *nicht* dagegen Ferricyanwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Phosphorsäure und organische Säuren. Dagegen kann die Rolle der Schwefelsäure von keiner anderen Säure übernommen werden.

Salze des Benzyliothioharnstoffs (Formel III).

Der Umstand, daß von solchen charakteristischen Fällungsreaktionen bei den früher beschriebenen, aliphatisch substituierten Isothioharnstoffen nichts erwähnt wird, veranlaßte mich, den isomeren *Benzyliothioharnstoff* vergleichsweise auf die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze zu untersuchen. Dieser Körper wurde nach

Bernthsen und Klinger¹⁾ durch Kochen von Benzylchlorid und Thioharnstoff in alkoholischer Lösung, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Sodalösung dargestellt. Er läßt sich aus Benzol in kleinen Nadelchen krystallisieren, die zu einer schwammartigen Masse vereinigt sind. Den Schmelzpunkt, den Bernthsen und Klinger zu 71° angeben, fand ich bei normalem Erhitzen erst bei 103—104°. Dies ist zweifellos der tatsächliche Schmelzpunkt, denn der Körper schmilzt dabei im ersten Augenblick zu einer klaren Flüssigkeit, die dann allerdings sogleich in Mercaptan und Dicyandiamid gespalten wird.

0,1414 g gaben 0,3004 CO₂ und 0,0770 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ N ₂ S	Gef.
C	57,8	57,9
H	6,0	6,1

Hier sind nun die Löslichkeitsverhältnisse der Salze tatsächlich ganz andere. Das Sulfat und Chlorid sind äußerst leicht löslich, so daß man sie nicht krystallisieren kann.

Das *Acetat* hingegen ist am schwersten löslich, viel schwerer als das der Tolybase; es krystallisiert aus der Lösung der Base in heißer doppeltnormaler Essigsäure beim Erkalten in derben, weißen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches beim Aufbewahren z. T. abgegeben wird. Natürlich löst es sich in verdünnter HCl oder H₂SO₄ leicht auf.

0,1635 g gaben 0,2970 CO₂ und 0,0989 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₃ N ₂ S	Gef.
C	49,2	49,5
H	6,6	6,8

Ähnlich ist die Löslichkeit des *Nitrats*, das in langen Blättern krystallisiert. Jedoch gelang es mir nicht, es aus Lösungen des Chlorids durch Zusatz von Salpetersäure zu fällen; die Löslichkeit ist hier also viel größer

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 575 (1879).

als bei dem Tolylisomeren. — Endlich geben auch die Lösungen des *Sulfats* mit Salpetersäure und den anderen oben genannten Säuren keine Fällung. Zu der Bildung jener charakteristischen Doppelsalze scheinen also nur die wirklich aromatischen Isothioharnstoffe fähig zu sein. Über das Nitrit siehe unten.

Interessant sind die Produkte, die man durch Einwirkung von *Nitrit* auf die Lösungen des Tolyliothioharnstoffs erhält. Und zwar ist zu unterscheiden zwischen der Einwirkung von Nitriten in neutraler Lösung und der von freier salpetriger Säure. Versetzt man z. B. eine reine, *neutrale* Lösung des Acetats oder Chlorids mit viel reiner, konz. Lösung von *Natriumnitrit*, so scheiden sich reichliche Mengen weißer Nadeln aus, die einfach das *Nitrit der Base* darstellen. Dies Salz ist in reinem Wasser leicht löslich, schmilzt bei 112° unter Aufschäumen und verhält sich ganz wie ein gewöhnliches Nitrit. Am Lichte färbt es sich gelb. Beim Erhitzen für sich zerfällt es unter Abgabe von Stickstoffoxyden und Hinterlassung der Spaltungsstücke der Base, d. h. Dicyandiamid und p-Tolyldisulfid, das aus dem Mercaptan durch die Oxydationswirkung der salpetrigen Säure entsteht. — Beim Versetzen seiner Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Nitrit-Sulfat aus.

Bei Anwendung von unreinem Natriumnitrit wurde nicht das Nitrit der Base, sondern diese selbst ausgefällt. Bei Anwendung von *Kaliumnitrit* habe ich auch mit chemisch reinem Präparat stets durch Hydrolyse die freie Base erhalten.

Nitrosotolyliothioharnstoff (Formel IV).

Ganz anders verhält sich freie salpetrige Säure. Behandelt man z. B. eine mit HCl angesäuerte Lösung des Acetats mit einem reichlichen Überschuß von Kaliumnitrit (am besten wird die Acetatlösung mit dem halben Volumen 2n-Salzsäure versetzt, viel festes stangen-

förmiges Kaliumnitrit hinzugegeben und unter dauerndem Umschwenken gelöst), so erhält man einen feinkrystallinischen, mehr oder minder gelbgefärbten Niederschlag. Man filtriert an der Saugpumpe ab und schüttelt den Niederschlag gut mit Aceton durch, das sich hierbei rot färbt, saugt das Aceton ab und wiederholt die Extraktion nochmals; schließlich wäscht man mit Äther nach. Man erhält so ein rein weißes, geruchloses Pulver. — Der Körper erwies sich im weiteren Verlauf der Untersuchung als ein *Nitrosoderivat* der Base, das aus 1 Mol. Base und 1 Mol. HNO_2 durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Meine ursprüngliche Erwartung, daß die Imidogruppe nitrosiert und gleichzeitig das Amid durch Hydroxyl ersetzt werden würde, erfüllte sich also nicht. Ebenso wenig bildet sich ein den Oxytetrazotsäuren entsprechender Körper, wie bei den Amidinen, welche ebenfalls ein Imid und ein Amid an demselben Kohlenstoffatom enthalten.¹⁾

Das Nitrosamin ist in verdünnten Säuren nicht löslich; es ist daher kaum anzunehmen, daß es eine freie Amidogruppe enthält. Andererseits gibt es die Liebermannsche Nitrosoreaktion in besonders schöner Weise. Es ist daher wohl am wahrscheinlichsten, daß die Nitroso-Gruppe in die Amidogruppe getreten ist, dem Körper also eine der Formeln IV zukommt. Dafür spricht auch die Farblosigkeit der Verbindung und der Umstand, daß ein NH leicht gegen O ausgetauscht wird; siehe unten.

Die weitere Reinigung der Verbindung ist schwierig, da sie unbeständig und zu mannigfachen Umsetzungen befähigt ist. Versucht man z. B. den Körper aus gew. Alkohol umzukrystallisieren, so geht er beim Erwärmen ziemlich leicht in Lösung; gleichzeitig setzt jedoch eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, die auch nach dem Entfernen der Wärmequelle andauert; nach dem Erkalten erhält man meist gar keine Krystallisation. Wählt man

¹⁾ Diese *Annalen* 297, 340 (1897).

dagegen, um eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, Methylalkohol als Lösungsmittel, so gelingt die Krystallisation, wenn auch hier ebenfalls ein Teil unter Gasentwicklung zersetzt wird. Unter Anwendung einiger, im folgenden zu begründender Kunstgriffe, z. B. Zusatz einer Spur Ammoniak, erhält man so kurze, farblose Prismen, welche bei etwa 112° lebhaft verpuffen. Unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol usw. Wird von Alkali in der Wärme schnell zersetzt, wobei Mercaptan in Lösung geht.

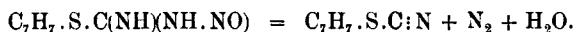
0,1328 g gaben 0,2390 CO_2 und 0,0581 H_2O .¹⁾

0,1288 g „ 24,7 ccm Stickgas über 23 prozentiger Kalilauge bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$	Gef.
C	49,2	49,2
H	4,6	4,9
N	21,5	21,7

Bringt man den Körper mit *konz.* HCl in Berührung, so geht er schnell in Lösung unter Abspaltung von salpetriger Säure und Regeneration des Isothioharnstoffs, den man durch Versetzen der Lösung mit verd. H_2SO_4 und HNO_3 nachweisen kann. — Konz. H_2SO_4 wirkt analog, jedoch mit explosionsartiger Heftigkeit, so daß der größte Teil der Substanz völlig zersetzt wird.

Übergießt man jedoch die Krystalle mit Eisessig, so tritt ebenfalls schon in der Kälte Gasentwicklung ein, jedoch wird hierbei nur zum kleinen Teil die Base zurückgebildet; größtenteils entweicht *Stickstoff*, und es wird das p-Tolyl-rhodanid gebildet. Die Reaktion verläuft hier also nach der Gleichung:



¹⁾ Die C- und H-Bestimmung wurde nach der Dennstedtschen Methode angeführt, mit der Modifikation, daß die Substanz mit viel gepulvertem Bleichromat gemengt wurde und die Mischung, unter Vorlegen eines Asbestbausches, direkt in das innere Rohr gebracht wurde. So wurde ein völlig gleichmäßiger Verlauf der Verbrennung ermöglicht.

Dieser Prozeß steht in Analogie zu dem Zerfall des Nitrosoguanidins in Stickstoff, Wasser und Cyanamid; eine weitere Stütze für die Formeln IV. Der Nachweis wurde wie folgt geführt: Der extrahierte und getrocknete rohe Nitrosokörper wurde mit Eisessig übergossen, wobei von selbst lebhaftes Aufschäumen und Stickstoffentwicklung eintrat. Nachdem diese nachgelassen hatte, wurde die Reaktion durch Erwärmen unterstützt, bis alles in Lösung gegangen war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und nach Verjagen des Äthers der Rückstand bei Atmosphärendruck destilliert. Das Produkt zeigte den Siedepunkt von 240—245°, die gelbliche Farbe und den sehr charakteristischen Geruch des p-Tolylrhodanids und erwies sich auch sonst als mit dem aus p-Toluidin dargestellten Präparat identisch. —

Verdünnte Mineralsäuren wirken in der Kälte auf den Nitrosokörper nicht ein; beim Kochen damit erhält man ebenfalls das *Rhodanid*. Diese Bildung des Rhodanids scheint also durch Säuren katalytisch beschleunigt zu werden. Sie tritt jedoch auch in Abwesenheit von solchen ein; z. B. wird auch beim Verpuffen des Körpers Rhodanid gebildet; ebenso verläuft die genannte Zersetzung beim Kochen der alkoholischen Lösung nach dieser Gleichung. Aus demselben Grunde erleidet man beim Krystallisieren aus Methylalkohol auch stets erhebliche Verluste.

Außerdem tritt dabei aber noch eine weitere Komplikation ein. Läßt man nämlich die Krystallisation langsam und ungestört erfolgen (die Lösungen neigen stark zur Übersättigung), so erhält man nicht eine weiße, sondern eine mehr oder minder gelb gefärbte Krystallmasse, die sich bei näherer Betrachtung als ein Gemisch der weißen mit intensiv gelben Prismen erweist. Der weiße Körper scheint etwas schwerer löslich zu sein, da er zuerst auskrystallisiert; nach einiger Zeit krystallisieren jedoch beide gleichzeitig. Beide Stoffe verhalten

sich gegen Lösungsmittel genau gleich und werden durch Säuren in gleicher Weise zersetzt, so daß eine Trennung undurchführbar ist. Nach möglichst weitgehendem Auslesen der Kryställchen gelang es jedoch festzustellen, daß beim Behandeln des gelben Körpers mit konz. HCl unter Abspaltung von nitrosen Dämpfen Tropfen von *Rhodanid* gebildet werden, während der weiße dabei, wie gesagt, als Isothioharnstoffsalz in Lösung geht. Hieraus zog ich den Schluß, daß der gelbe Körper aus dem weißen durch Ersatz einer =NH-Gruppe durch =O entstanden sei, daß ihm also die Formel V zukäme, woraus sich ja die genannte Reaktion erklären ließe. Da es sich dann bei der Bildung des gelben Körpers um eine hydrolytische Abspaltung einer Imidogruppe handeln würde, so versuchte ich, durch Zusatz einer Spur Säure zu dem lösenden Methylalkohol womöglich nur den gelben Körper zu erhalten. In der Tat erwies sich dies Mittel in einigen Fällen auch erfolgreich; wie schwierig aber diese Operationen waren, erhellt schon daraus, daß derselbe Zusatz von Säure gleichzeitig den Zerfall des Körpers zu Rhodanid beschleunigt, also die Ausbeute (an krystallisierter Substanz überhaupt) noch mehr vermindert. Eine sichere Reindarstellung des gelben Körpers war daher nicht zu erzielen; ich mußte mich darauf beschränken, in einer großen Zahl von Versuchen, z. T. durch mehrmaliges Krystallisieren, einige Proben zu gewinnen, die unter dem Mikroskop nur gelbe Krystalle zeigten. — Die so erhaltene Menge des gelben Körpers reichte für eine N-Bestimmung aus, welche die oben aufgestellte Formel bestätigte; wenn auch der etwas zu hohe Wert zeigte, daß die Substanzprobe doch noch mit geringen Mengen des weißen Körpers verunreinigt war. — Verpufft bei etwa 130°.

0,1310 g gaben 17,0 ccm Stickgas über 23 prozentiger Kalilauge bei 17° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_8H_8O_2N_2S$		Gef.
N	14,3	15,0

Aus dem Gesagten folgt, daß auch die Reindarstellung des *weißen* Nitrosokörpers nicht leicht gelingt. Da nun sowohl die Bildung des gelben Stoffes wie der Zerfall zum Rhodanid durch Säuren beschleunigt wird, so versuchte ich, ob sich nicht beide durch Zusatz einer Spur NH_3 zu dem lösenden Methylalkohol einschränken ließen. In der Tat zeigte sich auch, daß die Gasentwicklung aus der heißen Lösung hierdurch vermindert wurde, und beim Erkalten wurde in den meisten Fällen nur der *weiße* Nitrosokörper erhalten; dabei wurde noch der weitere Kunstgriff angewandt, daß die Krystallisation durch schnelles Abkühlen und Schütteln der Lösung beschleunigt und dann unterbrochen wurde, solange die Krystallmasse noch rein weiß erschien. (Es ist dies nicht leicht zu erkennen, da die Lösung stets gelb gefärbt ist.) Zum Schluß muß man dies krystallisierte Produkt noch mit Chloroform waschen; siehe unten. —

Will man den Körper in besser ausgebildeten Krystallen erhalten, so muß man ihn langsam krystallisieren lassen: Sehr oft erhält man dann aber ein Gemisch des weißen und gelben Stoffes. Mitunter ist letzterer jedoch nur in wenigen kleinen Kryställchen vorhanden, die an den derberen des weißen Körpers haften. Man kann sie dann durch Anätzen mit Eisessig entfernen, da der gelbe Körper dadurch etwas leichter angegriffen wird als der weiße.

Orthothiokohlensäuretolylester $\text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_4$.

Bei dem genannten Zusatz von wenig NH_3 bei der Krystallisation des Nitrosokörpers zeigten die Krystalle des letzteren sich nach längerem Stehen durchsetzt mit langen, weißen Nadeln eines neuen Stoffes, der ein völlig anderes Verhalten zeigte, z. B. in Chloroform spielend löslich war und daher von dem anderen leicht getrennt werden konnte. — Als der rohe Nitrosokörper daher mit Methylalkohol unter Zusatz von *mehr* wäßrigem NH_3 (auf 50 ccm 2—3 ccm konz. Ammoniak) behandelt wurde,

ging er beim Erwärmen zwar in Lösung, schon beim Kochen begannen sich jedoch bald reichliche Mengen jener weißen Nadeln abzuschneiden, und nach 10 Min. Kochen und Abkühlen zeigte sich, daß nur der neue Körper in glatter Reaktion entstanden war, der aus Eisessig in schön glänzenden, flachen, geruchlosen Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 147° . In Alkoh. auch in der Wärme schwer löslich; leicht in Benzol, spielend in Chloroform. — Der Körper ist stickstofffrei und hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{28}S_4$, er ist also als der *Tolylder Orthothiokohlsäure* anzusprechen. (Formel X).

0,1494 g gaben 0,3782 CO_2 und 0,0764 H_2O .

0,1460 g „ 0,2746 $BaSO_4$.

In 13,57 g Benzol gaben 0,2984 g $0,231^{\circ}$ Depression. (Konstante 51, Paternò).

0,4395 g gaben $0,346^{\circ}$ Depression.

	Ber. für $C_{29}H_{28}S_4$	Gef.
C	69,0	69,0
H	5,6	5,7
S	25,4	25,8
M	504	486 477

Orthothioameisensäuretolylester $HC(S.C_7H_7)_3$.

Wenn ich auch nach den analytischen Daten an der Konstitution des Orthothiokohlsäureesters kaum zweifeln konnte, so schien mir doch seine Bildung unter den genannten Bedingungen so merkwürdig, daß ich zu weiterem Belege versuchte, ihn aus Tetrachlorkohlenstoff und dem Natriumsalz des p-Tolylmercaptans in alkoholischer Lösung zu synthetisieren. Nach 2 stündigem Kochen wurde die braun gefärbte Lösung vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert; beim Erkalten schieden sich braune Krystallblätter ab; nach umständlicher Reinigung krystallisierte das Reaktionsprodukt aus Alkohol in farblosen Blättern, die bei 108° erweichten und bei 111° schmolzen. — Es war hier also keineswegs der Orthothiokohlsäureester gebildet worden, sondern das Reaktionsprodukt erwies

sich als identisch mit dem Orthothioameisensäure-tolyl-ester.

Leichter erhält man ihn aus *Chloroform* und alkalischer Thiokresollösung (der entspr. Triphenylester wurde schon von Gabriel¹⁾ ebenso dargestellt):

Man digeriert eine Lösung von p-Thiokresol in Natronlauge mit viel Chloroform 2—3 Stunden am Rückflußkühler und verdampft dann das überschüssige Chloroform. Das Reaktionsprodukt stellt eine feste Masse dar, die durch viel Harz verunreinigt ist. Man trocknet sie auf Ton, löst sie in Äther auf und engt die ätherische Lösung durch Abblasen stark ein, wobei der Ester größtenteils wieder auskrystallisiert, während das Harz gelöst bleibt. Die ätherische Mutterlauge wird abgesaugt und die Substanz aus Alkohol krystallisiert. Lange, glänzende, weiße Blätter, die bei 108° zu erweichen beginnen und bei 111° schmelzen.

0,1447 g gaben 0,3643 CO₂, 0,0763 H₂O und 0,2613 BaSO₄.

	Ber. für C ₂₂ H ₂₁ S ₃	Gef.
C	69,0	68,7
H	5,8	5,9
S	25,1	24,8

Die Bildung des Orthothioameisensäureesters aus *Tetrachlorkohlenstoff* überrascht zunächst, steht aber nicht ohne Analogie da, z. B. erhält man bekanntlich aus *Tetrachlorkohlenstoff* und Benzol nach der Friedel-Crafttschen Reaktion nicht *Tetraphenylmethan*, sondern *Triphenylmethan*.

Diese bemerkenswerten Erscheinungen lassen sich vielleicht erklären, wenn man die von Gomberg, Schlenk u. a. bei der Bildung des Triphenylmethyls beobachteten Erscheinungen zum Vergleich heranzieht.²⁾ Bei dem Triphenylchlormethan ist ja durch die Bindung der drei negativen Phenylgruppen an das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 185 (1877).

²⁾ Eine Parallele, zu der ich die erste Anregung Herrn Dr. O. Stark verdanke.

gemeinsame Kohlenstoffatom die Bindung des an ihm noch haftenden Chlors eine ganz andere geworden; sie ist viel lockerer, und das Chlor kann wie ein Ion abgespalten werden oder durch Kupfer u. a. herausgenommen werden, wobei Triphenylmethyl zurückbleibt; es ist leicht durch Wasserstoff ersetzbar, wodurch jene Bildung von Triphenylmethan erklärlich ist.

Das Bemerkenswerte wäre dann, daß, auch wenn die drei Arylgruppen nicht direkt, sondern durch Vermittelung je eines Schwefelatoms an dem Kohlenstoff haften, diese drei Substituenten einen ähnlichen Einfluß auf die vierte Valenz ausüben.¹⁾ Man hätte dann also anzunehmen, daß, wenn die Reaktion bis zur Bildung eines Körpers $(C_7H_7.S)_3:C.Cl$ vorgeschritten ist, das Chlor sofort infolge der reduzierenden Wirkung des Mercaptans durch Wasserstoff ersetzt wird, wobei das Mercaptan in *Disulfid* übergeht. In der Tat wurden aus der Mutterlauge von der Darstellung aus Chlorkohlenstoff und Thio-kresol reichliche Mengen von Disulfid isoliert.

Wenn die genannten Anschauungen richtig waren, so mußte in dem Orthothiokohlensäureester *eine* Gruppe $S.C_7H_7$ lockerer haften als die anderen drei, und mußte, wegen der großen Neigung der vierten Valenz, gerade durch Wasserstoff abgesättigt zu werden, durch Reduktionsmittel leicht abgespalten werden unter Bildung von Mercaptan und Orthothioameisensäureester. Der Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Der vierfach substituierte Körper wurde in siedendem Eisessig gelöst und mit etwas Zinkstaub ganz kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Minute) gekocht, filtriert und mit Wasser ausgefällt, wobei der charakteristische Geruch des p-Thio-kresols auftrat. Das Reaktionsprodukt erwies sich nach dem Krystallisieren aus Alkohol als identisch mit dem aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen

¹⁾ Bekanntlich erhält man aus Äthylmercaptan und CCl_4 glatt Orthothiokohlensäureäthylester.

Orthothioameisensäureester. Der Mischschmelzpunkt war bei allen drei Präparaten konstant (111°). — Hiernach ist wohl ein Zweifel über die Konstitution des Orthothiokohlenensäureesters ausgeschlossen.

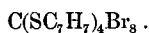
Der Orthothioameisensäureester (111°) wird durch Zinkstaub und Eisessig ebenfalls unter Mercaptanbildung angegriffen, jedoch viel schwerer als der Orthothiokohlenensäureester. Man darf daher, um letzteren in ersteren überzuführen, nur ganz kurze Zeit reduzieren, damit die Reaktion bei der Bildung des ersteren stehen bleibt.

Die oben geschilderte Auffassung von dem Einfluß der drei $\text{S.C}_7\text{H}_7$ -Gruppen auf das zentrale Kohlenstoffatom erfährt eine weitere Stütze durch das Verhalten der beiden Körper gegen *Brom* und Oxydationsmittel.

Behandelt man nämlich die Chloroformlösung des *Orthothioameisensäureesters* mit Brom in Chloroform, so verschwindet bei jedem Zusatz die Bromfarbe sofort, während reichlich HBr entweicht. Jedoch ist es, selbst bei noch so vorsichtigem Arbeiten, unmöglich, ein Bromierungsprodukt zu fassen, sondern man erhält stets nur Tolyldisulfid (47°). Der Körper wird dabei also völlig zersetzt. Ebenso wirken HNO_3 , Permanganat usw.

Dagegen gibt der *Orthothiokohlenensäureester* bei gleicher Behandlung mit Brom ein Perbromid $\text{C}(\text{S.C}_7\text{H}_7)_4\text{Br}_8$. Dieses gibt leicht Brom ab und geht in ein gelbes Tetrabromid über: $\text{C}(\text{S.C}_7\text{H}_7)_4\text{Br}_4$. In letzterem sind die 4 Bromatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzbar und man erhält ein Disulfoxyd $\text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2(\text{SO.C}_7\text{H}_7)_2$, das man auch aus dem Orthothiokohlenensäureester direkt durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten kann.

Perbromid des Orthothiokohlenensäuretolylesters,



Der Orthothiokohlenensäureester wird in ganz wenig Chloroform gelöst und eine Mischung gleicher Vol. Brom und Chloroform im Überschuß hinzugetropft. Hierbei scheidet sich das Perbromid in dunkelroten, glänzenden

Blättchen ab, die abgesaugt werden. Dies Perbromid ist sehr unbeständig; schon beim Liegen an der Luft wird die Farbe schnell heller und ist nach einem Tage vollständig in die gelbe des Tetrabromids übergegangen. Bei verschlossenem Aufbewahren bleibt dagegen die rote Farbe einigermaßen bestehen, und durch Einwirkung von Bromdampf geht der gelbe Körper wieder in den roten über. Die Zersetzung des Perbromids ist also ein reversibler Dissoziationsvorgang. Der Schmelzpunkt des frisch dargestellten Perbromids liegt unter 100° , steigt aber beim Aufbewahren beständig. — Ziemlich löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Wird die Chloroformlösung aber mit Äther gefällt, so ist der ausfallende Niederschlag schon zum größten Teil Tetrabromid. Das Perbromid ist also offenbar auch in Chloroformlösung dissoziiert. — Wegen der großen Unbeständigkeit des Perbromids war es nicht möglich, dasselbe rein zur Analyse zu bringen; selbst ein frisch dargestelltes und nur eben getrocknetes Präparat gab zu niedrige Werte für Brom, die aber doch auf die Formel $\text{C}(\text{S.C}_7\text{H}_7)_4\text{Br}_8$ schließen ließen. Man kann also annehmen, daß an jedem Schwefel zwei Atome Brom haften.

0,2167 g gaben 0,2734 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{Br}_8$	Gef.
Br	55,8	53,7

Tetrabromid des Orthothiokohlensäuretolylesters,



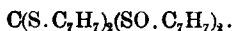
Das in der beschriebenen Weise dargestellte Perbromid wird in Chloroform gelöst und mit Äther ausgefällt. Zur Vollendung der Bromabgabe wird noch eine halbe Stunde im offenen Dampftrockenschrank erwärmt. Das so erhaltene Tetrabromid bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, das sich beim Aufbewahren nicht verändert. Schmelzp. 169° . Unlöslich in Äther, ziemlich leicht in Chloroform; schwer in heißem Benzol, aus dem es beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisiert. In Al-

kohol in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen geht es in Lösung, jedoch unter Abgabe des gesamten Broms und Übergang in das Disulfoxyd. Ebenso wird beim Kochen mit Natronlauge Disulfoxyd als ein farbloses Öl gebildet, das nach dem Erkalten erstarrt und bromfrei ist.

0,1725 g gaben 0,1559 AgBr.

	Ber. für $C_{29}H_{28}S_4Br_4$	Gef.
Br	38,8	38,5 ¹⁾

Disulfoxyd des Orthothiokohlensäuretolylesters,



1. Das Tetrabromid wird mit Alkohol übergossen und gekocht, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich das Disulfoxyd langsam in weißen Krystallen aus, die man aus Ligroin umkrystallisiert.

Oder man kocht Tetrabromid mit verdünnter Natronlauge, filtriert den nach dem Erkalten erstarrten Rückstand ab und krystallisiert ihn einmal aus Alkohol und einmal aus Eisessig oder Ligroin um.

2. Man übergießt den Orthothiokohlensäureester (147°) mit Eisessig, gibt einige Tropfen konz. Salpetersäure zu und erwärmt, bis alles gelöst ist und die Lösung nicht mehr gefärbt ist. Beim Erkalten krystallisiert das Disulfoxyd aus, das man aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Falls nach dem Oxydieren beim Erkalten nichts auskrystallisiert, so fällt man mit Wasser und krystallisiert das Produkt je einmal aus Eisessig und Alkohol oder Ligroin.

Beide Präparate sind identisch. Flache Nadeln, Schmelzp. 92°.

¹⁾ Zur Analyse wurde, ebenso wie bei dem Perbromid, die Substanz in einem Kölbchen mit wenig reiner Natronlauge gekocht, bis das gebildete Öl völlig farblos war. Nach dem Erkalten und Verdünnen wurde von dem erstarrten Disulfoxyd abfiltriert, gut nachgewaschen, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silber gefällt. (Bei dem Perbromid wurde vor dem Ansäuern mit etwas Natriumsulfit versetzt, um eventuell gebildetes Hypobromit zu reduzieren).

0,1343 g gaben 0,3212 CO₂ und 0,0620 H₂O.

	Ber. für C ₂₉ H ₂₈ O ₂ S ₄	Gef.
C	64,9	65,2
H	5,2	5,2

Bei all den genannten Operationen mit dem Orthothiokohlen säureester, d. h. Überführung über das Perbromid in das Tetrabromid und Disulfoxyd, bleibt die Bindung der vier Gruppen S.C₇H₇ an dem gemeinsamen C-Atom *bestehen*, trotzdem diese *vier* Gruppen an sich weniger fest haften als die *drei* in dem anderen Körper. Man sieht also, daß bei der leichten Aufspaltung des Orthothioameisensäureesters durch Brom *nicht* die Bindungen der drei Gruppen S.C₇H₇ der Angriffspunkt sein können, sondern daß dieser an dem tertiären Wasserstoffatom zu suchen ist. Dieses wird zunächst durch Br ersetzt (daher die HBr-Entwicklung), der entstandene Körper Br.C:(S.C₇H₇)₃ zerfällt, ähnlich einer Ionisation, in zwei Radikale, Br und —C:(S.C₇H₇)₃, analog wie man dies beim Triphenylchlormethan¹⁾ annimmt. Die Radikal C:(S.C₇H₇)₃ ist jedoch, im Gegensatz zum Triphenylmethyl, nicht existenzfähig, sondern wird durch das Brom sofort zum Disulfid aufgespalten.

Um nun auf die Entstehung des Orthothiokohlen säureesters aus Tolyliothionitrosoharnstoff zurückzukommen, so muß es als sehr merkwürdig erscheinen, daß dieser Körper, den man auf andere Weise überhaupt nicht erhalten kann, hier unter Bedingungen entsteht, bei denen seine Bildung nicht im entferntesten zu erwarten war. Am auffallendsten ist es jedenfalls, daß unter vier Molekülen drei den schwefelhaltigen Rest abspalten, der dann an den „Harnstoff-Kohlenstoff“ des vierten tritt. Bis jetzt konnte ich kein befriedigendes Schema für den Reaktionsmechanismus aufstellen; auch die Isolierung von Zwischenprodukten ist mir nicht ge-

¹⁾ Betrachtet man letzteres, sowie Triphenylmethyl, mit Kehrman als chinoid, so hätte man in unserem Falle eines der S-Atome als vorübergehend vierwertig anzunehmen.

lungen und wird es auch wohl nicht, da die Reaktion sehr schnell und glatt verläuft. Ich gedenke aber, die Reaktion auf gasförmige und andere Nebenprodukte zu untersuchen, um dadurch vielleicht einen Einblick in ihren Verlauf zu erhalten. — Die Darstellung des Orthothiokohlen säureesters verläuft in relativ guter Ausbeute. Aus 5 g roher Nitroverbindung wurden 2 g des reinen, umkrystallisierten Thioesters erhalten. Verluste treten nur ein durch Nebenreaktionen, die zur Bildung von Mercaptan führen, weshalb die Mutterlauge stets größere oder geringere Mengen des letzteren enthält.

Nitrit des Benzylisothioharnstoffs,



Um zu prüfen, ob Bildung und Reaktion einer solchen Nitroverbindung ebenfalls eine spezifische Reaktion der echt *aromatischen* Isothioharnstoffe sei, wurde die Lösung des Benzylisothioharnstoffs in der gleichen Weise mit Nitrit behandelt. Hier scheidet sich aber, aus der angesäuerten Lösung, das Nitrit des Harnstoffes als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der in Alkohol spielend löslich ist, und aus dieser Lösung durch viel Äther in weißen, schön glänzenden Nadeln wieder ausgeschieden wird, die bei 126° unter Aufschäumen schmelzen, ohne zu verpuffen. Da das Nitrit auch aus der sauren Lösung abgeschieden wird, besitzt es eine bemerkenswerte Beständigkeit. Es ist in reinem Wasser ziemlich löslich, aber viel schwerer als das oben beschriebene Nitrit der Tolybase. Beim direkten Erhitzen geht es unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyden in Benzyldisulfid (71°) über. Mit Säuren wird in allen Fällen das betreffende Salz der Base gebildet. Irgendwelche den interessanten Reaktionen bei dem Tolykörper analoge Umsetzungen konnten nicht erhalten werden. Jene Darstellungsmethode der Orthothiokohlen säureester ist also auf die aromatische Reihe beschränkt.

0,1598 g gaben 0,2628 CO₂ und 0,0774 H₂O.

0,1690 g „ 28,6 cem Stickgas über 23prozentiger Kalilauge
bei 16° und 762 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₃ N ₃ S	Gef.
C	45,1	44,9
H	5,2	5,4
N	19,7	19,7

Ebenso wie freies Cyanamid vermögen auch substituierte Cyanamide mit aromatischen Mercaptanen zu den entsprechenden Isothioharnstoffen zusammenzutreten, wenn auch hier die Reaktion weniger leicht vor sich geht als beim Cyanamid.

Phenyltolylisothioharnstoff, CH₃.C₆H₄.S.C(NH)(NH.C₆H₅).

Löst man z. B. äquimolekulare Mengen von Phenylcyanamid und p-Thiokresol in möglichst wenig Äther, so beginnen nach einiger Zeit sich Nadeln abzuschneiden, die bald den ganzen Flüssigkeitsraum erfüllen. — In alkalischer Lösung tritt die Reaktion dagegen nicht ein. — Der aus der ätherischen Lösung gewonnene Phenyltolylisothioharnstoff läßt sich aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisieren, ist also viel beständiger als der phenylfreie Körper. Man erhält ihn so in weißen, schön glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 148° und von schwach cocosnußartigem, aber gleichzeitig unangenehmem Geruch. Da er, wie zu erwarten war, eine viel schwächere Base ist als der Körper I, ist er in verdünnter Essigsäure unlöslich und wird aus den Lösungen der mineralsauren Salze durch Natriumacetat als freie Base gefällt.

0,1734 g gaben 0,4418 CO₂ und 0,0903 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S	Gef.
C	69,5	69,5
H	5,8	5,8

Salze des Phenyltolylisothioharnstoffes.

Sie sind durchgehend erheblich schwerer löslich als die der Tolybase. Am leichtesten löslich ist das Sulfat;

auch das *Chlorhydrat* ist in reinem Wasser ziemlich löslich, recht schwer dagegen in salzsäurehaltigem, so daß beim Lösen der Base in heißer verdünnter HCl nach dem Erkalten das Chlorhydrat in schönen Nadeln auskrystallisiert.

0,1903 g gaben 0,1002 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_2SCl$		
Cl	12,8	Gef. 13,0

Das *Nitrat* ist auch hier am schwersten löslich, das beim Versetzen der Lösungen der anderen Salze mit HNO_3 in kleinen Nadeln auskrystallisiert. Schmelzp. 132° . Noch in einer Verdünnung der Salpetersäure von 1:1000 tritt die Reaktion ein, eine Empfindlichkeit, die aber natürlich zu quantitativen Bestimmungen nicht ausreicht.

0,1715 g gaben 0,1279 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{15}O_3N_2S$		
S	10,5	Gef. 10,3

Analoge, sehr schwer lösliche Doppelsalze mit H_2SO_4 und einer anderen Säure, wie die Tolybase, bildet die Phenyltolylbase *nicht*.

Benzoat des Phenyltolylisothioharnstoffes (Formel VIII).

Die Base (148°) läßt sich nach der Pyridinmethode leicht benzoylieren, wobei jedoch stets nur ein Monobenzoat erhalten wurde. 1 Mol. der Base wird in Pyridin gelöst, 1 Mol. Benzoylchlorid hinzugegeben, einige Zeit stehen gelassen und zum Schluß auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure wird das Benzoat isoliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmelzp. $151,5^\circ$.

0,1422 g gaben 0,3787 CO_2 und 0,0664 H_2O .

Ber. für $C_{21}H_{18}ON_2S$		
C	72,8	Gef. 72,6
H	5,2	Gef. 5,2

Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann gelang es nur einmal, einen bei 200° schmelzenden Körper, vermutlich das Dibenzoat, zu fassen. Meist jedoch tritt völlige Zersetzung ein.

Phenylmethylylthioharnstoff (Formel VII).

Die Base (148°) läßt sich, wie dies von Bertram¹⁾ bei dem Phenylmethylylthioharnstoff gezeigt wurde, leicht methylieren. Kocht man die alkoholische Lösung 10 Min. mit Jodmethyl, so erhält man das jodwasserstoffsäure Salz der methylierten Base; nach dem Verdünnen mit Wasser läßt sich durch Ammoniak die freie, methylierte Base ausfällen, die aus Essigester in flachen, weichen Nadelchen krystallisiert; Schmelzp. 121°. — Da auch bei dem Phenylmethylylthioharnstoff die neue Methylgruppe in die Amidogruppe tritt, so liegt wohl kein Grund zum Zweifel vor, daß dem Körper die Formel VII zukommt. — Die neue Base und ihre Salze sind durchgehend viel leichter löslich als bei dem methylfreien Körper, so daß Fällungsreaktionen nicht eintreten.

0,1525 g gaben 0,3943 CO₂ und 0,0906 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S	Gef.
C	70,3	70,5
H	6,3	6,6

Wenn, wie gesagt, Phenylcyanamid noch mit Mercaptanen reagiert, so bleibt die Reaktion aus, wenn das Cyanamid stärker negativ belastet ist. So gelang es nicht, Diphenylcyanamid (Schmelzp. 73°) und Benzoylcyanamid mit p-Thiokresol in Reaktion zu bringen, weder in ätherischer Lösung, noch wenn beide Komponenten ohne Lösungsmittel ein flüssiges Gemisch bildeten.

Dagegen kann man, wie Busch²⁾ zeigte, trisubstituierte Isothioharnstoffe durch Addition von Mercaptanen an *Carbodiphenylimid* erhalten. Es wurde auf diese Weise der

a,b-Diphenylylthioharnstoff (Formel IX).

dargestellt, um ihn vergleichsweise auf die Löslichkeit seiner Salze zu untersuchen. Es ist nicht nötig, das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 57 ff. (1892).

²⁾ Journ. prakt. Chem. 79, 513 ff. (1909).

Carbodiphenylimid zu isolieren, sondern man entschweifelt einfach Diphenylthioharnstoff in Benzollösung mit HgO , löst in dem Filtrat die berechnete Menge Thiokresol und läßt über Nacht eindunsten. Der Rückstand krystallisiert dann aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen von schwachem, vanilleartigem Geruch. Schmelzpunkt $119\text{--}120^\circ$. — Diese Base bildet, wie zu erwarten war, außerordentlich schwer lösliche Salze. Einigermaßen löslich ist sie in Schwefelsäure; setzt man zu dieser Lösung eine Mineralsäure, so scheidet sich deren Salz aus und zwar zunächst als ölige Trübung, die allmählich zu einer filzigen Masse krystallisiert. Zu NO_3 -Bestimmungen ist die Verbindung also ganz ungeeignet.

0,1592 g gaben 0,4407 CO_2 und 0,0854 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$	Gef.
C	75,5	75,5
H	5,7	6,0

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Reaktion der Thiophenole mit Cyanamiden versuchte ich, ob auch *Phenol* mit Cyanamid zu aromatischem Isoharnstoff zusammentreten könne, analog wie nach Stieglitz und Mc Kee¹⁾ Alkohole mit Cyanamid durch Salzsäure kondensiert werden können. An der Darstellung solcher aromatischer Isoharnstoffe hatte ich besonders deshalb Interesse, um eventuell analoge Reaktionen mit salpetriger Säure zu erhalten und so, entsprechend der Bildung von Rhodanid aus Nitrosoisothioharnstoff, zu dem normalen Phenylcyanat zu gelangen. — Leider jedoch gelang es auf keine Weise, Phenol und Cyanamid in Reaktion zu bringen; weder durch Versuche, die denen mit Thiokresol entsprechend angestellt wurden, noch durch Einwirkung von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln. — Auch Versuche mit Benzoylcyanamid und ähnlichen Körpern schlugen sämtlich fehl.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1517—1519 (1900).

Zum Schluß möchte ich noch auf eine irrtümliche Angabe über Phenylcyanamid hinweisen. Nach Hofmann¹⁾ polymerisiert sich dieses beim Stehen oder schneller beim Erhitzen zu einer Substanz, die aus Alkohol in derben Prismen krystallisiert, welche bei 185° schmelzen; er bezeichnet sie als 3-eso-Triphenylmelamin. In Wahrheit bestehen diese Krystalle jedoch aus einer lockeren Additionsverbindung von 2 Mol. des genannten Triphenylmelamins mit 1 Mol. Phenylcyanamid. Beim Behandeln mit verdünnter Säure wird das basische Triphenylmelamin gelöst, während Phenylcyanamid zurückbleibt; ersteres kann aus der Lösung mit Ammoniak gefällt werden und scheidet sich dabei in sehr dünnen Nadeln ab, die aus Wasser in ebendieser Form, oder aus wenig Alkohol in kleinen Prismen krystallisierbar sind. Schmelzp. 210°. Hofmann hat diese Verbindung in Händen gehabt, aber ihre Natur nicht erkannt. — Auch beim Kochen der Additionsverbindung (185°) mit Wasser geht das wahre Triphenylmelamin in Lösung und krystallisiert beim Erkalten wieder aus, während Phenylcyanamid ungelöst bleibt.

Im übrigen ist die Additionsverbindung ein wohl charakterisierter Körper, dessen Schmelzpunkt auch bei mehrfachem Umkrystallisieren konstant bleibt. Man kann ihn auch erhalten, wenn man das Triphenylmelamin und Phenylcyanamid gemeinsam in wenig heißem Alkohol löst und erkalten läßt.

2,07 g Additionsverbindung (185°) ergaben 0,26 g Phenylcyanamid. Ber. für 2 Mol. Triphenylmelamin + 1 Mol. Phenylcyanamid 0,29 g. Das Triphenylmelamin konnte wegen seiner Wasserlöslichkeit nur zum Teil wiedergewonnen werden: 1,15 g.

0,1555 g Triphenylmelamin gaben 0,4050 CO₂ und 0,0735 H₂O.
0,1492 g gaben 31,1 ccm Stickgas über 23prozentiger Kalilauge bei 19° und 750 mm Druck.

In 24,38 g Chloroform gaben 0,2212 g Triphenylmelamin 0,091° Siedepunktserhöhung, 0,3380 g gaben 0,145° Erhöhung.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3223 (1885); Beilstein, II, 451.

	Ber. für $C_{21}H_{18}N_6$	Gef.
C	71,0	71,2
H	5,1	5,3
N	23,7	23,6
M	354	358 343

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die für die beschriebenen Versuche erforderlichen Ausgangsmaterialien wurden mir von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. und den Saccharin-Werken Fahlberg, List & Co. zu Salbke-Westerhusen freundlichst zur Verfügung gestellt.

Berichtigung zu „Stärkeviscose“.

In der Abhandlung „Zellstoffviscose und Stärkeviscose“ (diese Annalen **382**, S. 340) ist zu berichtigen, daß Cross, Bevan und Briggs schon vor uns eine kurze Mitteilung über Stärkeviscose veröffentlicht haben (Journ. chem. Soc. **91**, 612 [1907]) die uns leider entgangen war. Sie fanden in der Stärkeviscose ein der Zellstoffviscose analoges Xanthogenat und übertrugen ihre Ansichten über letztere auch auf die Stärkeviscose. Weitere Zusätze zu unserer Abhandlung sind nicht erforderlich.

H. Ost.

Berichtigungen.

Berichtigung zur Abhandlung von Harries und Gottlob: Über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte (383, 228):

Auf Wunsch der Autoren sei nachgetragen, daß Herr Harries den Herren Dr. von Splava-Neymann und Dr. J. Petersen, Herr Gottlob Herrn Karl Micksch (Wien) für wertvolle Mitarbeiterschaft zu Dank verpflichtet ist.

Berichtigungen zu Band 383:

- S. 237, Anm. 4: „auch bei anderen“ statt „auch andere“.
 S. 254, Z. 4 v. u.: „Verständnisses“ statt „Verhältnisses“.
 S. 257, Anm. 1, Z. 5 v. u.: „erschiedenen“ statt „erschieden“.
 S. 260, Z. 9, ist zu „Darstellung“ als Anmerkung 2 beizufügen:
 „Die weniger gelockerten Valenzen der Phenolkerne in diesen und den folgenden Formelbildern sind fortgelassen worden. Man wird sich auch vergegenwärtigen müssen, daß sowohl die Lockerung der Valenzen, als auch die Festigkeit der Bindungen sehr verschieden groß an den einzelnen Punkten sein können.“
 S. 260, Anm. 1, Z. 6 v. u.: „der Dissoziationskonstante und“ ist zu streichen.
 S. 288, Z. 1: „Fuchsinschwefligesäurelösung“ statt „Fuchsin-schwefligensäurelösung“.
 S. 291, Z. 3: „orten“ statt „örtern“.
 S. 295, Z. 10 v. u.: „weitestgehender“ statt „weitgehendster“.
 S. 296, Formel 4:



- S. 299, Z. 4: „Äthylenanilin“ statt „Äthylanilin“.
 S. 302, Z. 11 v. u.: „Natriumamalgam und metallisches“ statt „Natriumamalgam, metallisches“.
 S. 326, Z. 18 v. u.: „Benzol“ statt „Hexan“.
 S. 336, Z. 5: („z. B. Salicylaldehyd“) statt („Salicylaldehyd“);
 Z. 7 v. u.: „Salicylaldehydformeln“ statt „Salicylaldehydformeln“.

(Geschlossen den 8. Oktober 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Register

über

Band 381, 382, 383 und 384,

bearbeitet von Dr. E. Weitz.

Sachregister.

A.

Acetale d. Phenolaldehyde, Pauly-
v. Buttler 383, 237, 264, 266,
270.

Acetessigsäure, $C_4H_5O_3$.

Acetophenon und Derivate, Einw.
v. Diphenylketen, Staudinger-
Kon 384, 108.

Acetyl-acetonharnstoff, $C_6H_5ON_2$,
Perbromide und Bromsubstitu-
tionsprodd., Stark 381, 143 ff.
— isopropylcyclopentan, $C_{10}H_{18}O$.

Acridinsalze, farbige, u. d. colorim.
Verdünnungsgesetz, Hantzsch
384, 140.

Additionsprodukte, primäre, bei
Substitution, Fischer 381, 129.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.

Alanin, $C_3H_7O_2N$.

Aldehyde (s. a. „Phenolaldehyde“),
Reaktion m. Phenanthrenchinon
im Sonnenlicht, Klinger 382,
212 ff. Halochromie, Pfeiffer
383, 92 ff., $SnCl_4$, $SnBr_4$, HBr -
Verbb. v. arom. — 130 ff. Re-
aktionsfähigkeit des Carbonyls,
Staudinger-Kon 384, 46, 49;
Einw. v. Diphenylketen auf
aliph. u. arom. —, 82 ff., 89 ff.

Annalen der Chemie 384. Band.

Alkohole, Unterscheidung prim.,
sec. u. tert. —, Pauly-Butt-
ler 383, 265.

Allylphenyläther, $C_9H_{10}O$.

Amenylamin, $C_6H_{11}N$.

Amino - amyltrimethylammonium-
hydroxyd, $C_8H_{22}ON_2$.

— -anthrachinonacridon,
 $C_{21}H_{15}O_3N_2$.

— -anthrachinonyl - anthrachinon-
acridon, $C_{35}H_{18}O_5N_2$.

— -apomorphin, $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

— -buttersäure, $C_4H_6O_2N$.

— -dimethoxyzimtsäure,
 $C_{11}H_{13}O_4N$.

— -kodein, $C_{18}H_{25}O_3N_2$.

— -malonyldiamid, Deriv. des —s,
s. $C_{27}H_{31}O_2N_3$.

— -morphin, $C_{17}H_{20}O_3N_2$.

Aminosäuren, Darst. v. — aus
Phenylhydrazonen von Keto-
säuren. Fischer-Groh 383,
363 ff.

Amino-valeriansäure, $C_6H_{11}O_2N$.

— -xylol, $C_8H_{11}N$.

Ammoniumhydroxyde, Zerfall
quartärer — (beim Erhitzen),
v. Braun 382, 1 ff. 11, Tetra-
alkylbasen 6, O- u. N-substit.
Alkyltrimethylbasen 8, Natur

- (s. a. 16) d. N-freien Spaltprodd.
9 ff., Basen m. ungesätt. u. cycl.
Resten 12.
- Ammoniumsalze, Zerfall quartärer
— b. Erhitz., v. Braun 382, 3.
- Amyl-dimethylamin, $C_7H_{17}N$.
— -methyl-amin, $C_6H_{15}N$.
— — — -cyanamid, $C_7H_{14}N_2$.
— - trimethylammoniumhydroxyd,
 $C_8H_{21}ON$.
- Anilino triphenylamin, $C_{24}H_{20}N_2$.
- Anissäure, $C_8H_8O_3$.
- Anol, $C_9H_{10}O$.
- Anthrachinon u. Derivate, Einw.
v. Diphenylketen, Staudinger-
Kon 384, 134.
- Anthrachinon-acridon, $C_{21}H_{11}O_3N$.
— -anilidocarbonsäure, $C_{21}H_{13}O_4N$.
— -bromacridon, $C_{21}H_{10}O_3NBr$.
— -diacridon, $C_{28}H_{14}O_4N_2$.
— -dianilidodicarbonsäure,
 $C_{26}H_{18}O_6N_2$.
- Apocampfersäure, $C_9H_{14}O_4$.
- Arylkohlensäureester, gemischte,
s. d. Arylkohlensäuren.
- Äthylchlorophyllid, Darst., Will-
stätter-Uttinger 382, 142,
Anal. 144 ff., Eig. 151, Phäo-
phorbid 152, Molgew. 155.
- Äthylguajakol, $C_9H_{12}O_2$.
- Äthylidenacetophenon, $C_{10}H_{10}O$.
- Äthylphäophorbid, Willstätter-
Uttinger, Darst., Anal. 382,
152, Molgew. 156, Verseif. 163.
- Auramin (s. -Base), Konstitution
des -s, Semper 381, 234 ff.
- Auraminbase, $C_{17}H_{21}N_3$.
- Auxochrome, Einfl. auf d. Reak-
tionsfähigkeit des Carbonyls,
Staudinger-Kon 384, 62, 69,
— in aliph. Bdg. m. Chromoph.
72, Erklärg. d. Wirkg d. — 74.
- B.**
- Benzalacetophenon, $C_{15}H_{12}O$, Einw.
v. Diphenylketen auf — und
Derivate, Staudinger-Kon
384, 122.
- Benzaldehyd u. Derivate, Einw.
v. Diphenylketen, Staudinger-
Kon 384, 89.
- Benzal-dimethylaminoacetophe-
non, $C_{17}H_{17}ON$.
— -methoxyacetophenon, $C_{16}H_{14}O_2$.
- Benzhydriden - benzo cyclohepta-
dien, $C_{22}H_{18}$.
— -dimethylbenzo cycloheptadien,
 $C_{26}H_{22}$.
— -diphenylbenzo cycloheptadien,
 $C_{36}H_{26}$.
— -pentamethylenoxyd, $C_{18}H_{14}O$.
- Benzobromglucose, s. $C_6H_{11}O_5Br$.
- Benzolazomorphin, $C_{28}H_{23}O_3N_3$.
- Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$, Einw. v.
Diphenylketen auf — u. Deri-
vate, Staudinger-Kon 384, 94.
- Benzoyl-cyanid, C_8H_5ON .
— -diacetyl gallussäure, $C_{18}H_{14}O_8$.
— -isopropylalkohol, $C_{10}H_{12}O_2$.
- Benzoyloxybenzoesäuren, Einw.
v. Benzoylchlorid u. KCN auf —,
Francis - Nierenstein 382,
194 ff.
- Benzoylpiperidid, $C_{12}H_{15}ON$.
- Benzyl-glucosid, $C_{18}H_{18}O_6$.
— -isothioharnstoff, $C_8H_{10}N_2S$.
- Bi- s. a. Di-
- Bicyclohexen, $C_{12}H_{18}$.
— -hexylamin, $C_{12}H_{21}N$.
- Bihydrocotarnin, $C_{24}H_{36}O_5N_2$.
- Biphenoperazin, $C_{48}H_{34}N_2$.
- Biphenylaminotribiphenylamin,
 $C_{48}H_{36}N_2$.
- Brom-aminodiphenylamin,
 $C_{12}H_{11}N_2Br$.
— -cumalinsäure, $C_6H_3O_4Br$.
— -formylglutaconsäure,
 $C_6H_5O_5Br$.
— -glucose, $C_6H_{11}O_5Br$.
— -nitroso-benzol, C_6H_4ONBr .
— — -diphenylhydroxylamin,
 $C_{13}H_9O_2N_2Br$.
- Butadien, C_4H_6 , Kohlenwasser-
stoffe der — reihe u. künstliche
Kautschukarten, Harries 383,
157 ff.
— -kautschuk, $(C_8H_{12})_x$.
- Butenylphenyläther, $C_{10}H_{12}O$.
- Butyl-dimethylamin, $C_8H_{15}N$.
— -trimethylammoniumhydroxyd,
 $C_7H_{15}ON$.

C.

- Camphen, $C_{10}H_{16}$.
 — -hydrat, $C_{10}H_{16}O$.
 — -hydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$.
 Camphenilansäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
 Camphenilnitrit, $C_{10}H_{15}O_2N$.
 Camphenilon, $C_9H_{14}O$.
 Camphenilsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
 Camphensäure, $C_{10}H_{16}O_4$.
 Campher und Derivate, Einw. v. Diphenylketen, Staudinger-Kon 384, 131.
 Carboäthoxybenzoyl-cyanid, $C_{11}H_9O_4N$.
 — -nitrosalicylsäure, $C_{17}H_{13}O_9N$.
 — -oxybenzoesäure, $C_{17}H_{14}O_7$.
 Carbomethoxyderivate (v. Phenolen usw. siehe die Phenole) von Phenolcarbonsäuren u. Verwendung f. Synthesen, Fischer-Freudenberg 384, 225 ff.
 Carbonsäuren, Zersetz. dch. Licht, Benrath 382, 222.
 Carbonyl, chromophor. Charakt. des ungesätt. — -kohlenstoffs, Pfeiffer 383, 93. Über die Reaktionsfähigkeit d. —, Staudinger-Kon 384, 38 ff: Reakt.-Fäh. u. ungesätt. Zustand 43, Farbe u. Konst. 45, 55, Vgl. v. Aldehyd., Ketonen u. Säurederiv. 46, 49, ungesätt. Ketone, konjug. u. gekreuzte Doppelbind. 51, Pyronderivate, Einfl. von Heteroringschluß 60, auxochrome (u. antiauxochr.) Gruppen 62, 69, 72, Erklär. d. Wirk. auxochr. Gr. 74.
 Carboxylapocampfersäure, $C_{10}H_{14}O_6$.
 Carvenolid, $C_{10}H_{14}O_2$.
 Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$.
 Carvon, $C_{10}H_{14}O$.
 Carvotanacetone, $C_{10}H_{16}O$.
 Cellulose, s. Zellstoffviscose u. Hydratcellulose.
 Cetyl-dimethylamin, $C_{18}H_{39}N$.
 — -glucosid, $C_{22}H_{44}O_6$.
 — -trimethylammoniumhydroxyd, $C_{19}H_{43}ON$.
 Chinaalkaloide, Zur Kenntnis der —, XIII: Fluoreszenzerscheinungen bei —n, Rabe-Marschall 382, 360 ff.; XIV: Über die Spaltung des Isonitrosochinotoxins, Rabe-Milarch 382, 365 ff.
 Chinizarin, $C_{14}H_8O_4$.
 Chinolinsalze, farbige, u. d. colorim. Verdünnungsgesetz, Hantzsch 384, 140.
 Chinon, Halochromie der —e, Pfeiffer 383, 121 ff.
 meri-Chinondiimoniumbase, $C_{12}H_{18}O_2N_4$.
 meri-Chinondiimoniumsalze, Piccard 381, 353 ff., α - u. β -Reihe 353, Absorptionsspektren 354, Molekulargröße (colorim. Verdünn.-Gesetz) 354, gemischte Lösungen 361, Ausfärbungen 362.
 Chlor-aminodiphenylamin, $C_{12}H_{11}N_2Cl$.
 — -anilidocarbonsäureanthrachinon, $C_{21}H_{19}O_4NCl$.
 — -anthrachinon, $C_{14}H_7O_2Cl$.
 — - — -acridon, $C_{21}H_{19}O_3NCl$.
 — -buttersäure, $C_4H_7O_2Cl$.
 — -dibiphenylamin, $C_{24}H_{19}NCl$.
 — -nitroso-benzol, C_6H_5ONCl .
 — - — -diphenylhydroxylamin, $C_{12}H_9O_2N_2Cl$.
 Chloromorphid, $C_{17}H_{18}O_2NCl$.
 Chlorophyll, die ersten Umwandlungen des —s, Willstätter-Utzinger 382, 129 ff.; die beid. Kompon. a und b, Zusammensetzung. (Anal. s. Äthylchlorophyll.) u. Spaltstücke 129 ff., die drei CO_2H -Gruppen 134, Lactamtheorie, „braune Phase“ 135, 139, kalte und heiße (Isochlorophyllin, Chlorin e) Verseif. v. —a, 138, 157, 159; krystallis. — s. Äthylchlorophyllid.
 Chlorophyllin, aus Chlorophyll a, kalt, K-Salz. Willstätter-Utzinger 382, 138, 157; do heiß: „Iso-Chlorophyllin“, Splttg. (Chlorin e), Ca-Salz 138, 159, Phyllin 161; aus Rohchlorophyll, heiß 162 (Chlorin e u. Rhodin g).

Chromophore (s. a., Halochromie“), ungesätt. Zustand d. —, Staudinger-Kon 384, 45, 55, Einfl. v. Heteroringschluß 60, — in aliph. Bndg. m. Auxochromen 72.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$.
— -chinon, $C_{16}H_{10}O_2$.

Cinnamoylpiperidid, $C_{14}H_{17}ON$.

Cinnamylidenacetophenon,
 $C_{17}H_{14}O$.

Collidin, $C_8H_{11}N$.

Cotarnyl-desmethyloxycotarnin,
 $C_{24}H_{27}O_7N$.

Cotarnyliden-desmethyl-hydrocotarnin, $C_{24}H_{25}O_6N$.

— — — -jodhydrocotarnin,
 $C_{24}H_{25}O_6NJ$.

— -hydrocotarnin, $C_{23}H_{23}O_6N$.

Cumalinsäuredichlorid, $C_8H_4O_4Cl_2$.

ψ -Cumenol, $C_9H_{12}O$.

ψ -Cumochinol, $C_9H_{12}O_2$.

Cyanamide, Verh. geg. aromat. Mercaptane, Arndt 384, 322, 325, 346, 348 (geg. Phenol 349).

Cyclo-hexanolglucosid, $C_{12}H_{22}O_6$.
— -hexanon, bicyclische Verbindungen aus —, Wallach 381, 95 ff.

— — — -pinakon, $C_{13}H_{22}O_2$.

— -hexen-essigsäure, $C_8H_{12}O_2$.

— — — -hexanol, $C_{12}H_{20}O$.

— — — -hexanon, $C_{12}H_{18}O$.

— -hexyl-essigsäure, $C_8H_{14}O_2$.

— — — -hexanol, $C_{12}H_{22}O$.

— — — -hexanon, $C_{12}H_{20}O$.

— — — -hexen, $C_{12}H_{20}$.

D.

Depside (Di-) v. Di- und Trioxylbenzoesäuren, Fischer-Freudenberg 384, 225 ff.

Desmethyl(iso)bihydrocotarnin,
 $C_{25}H_{30}O_6N_2$.

Di- s. a. Bi-

Diamino-anthrachinon,

$C_{14}H_{10}O_2N_2$.

— -anthrachinonyl-anthrachinon,

$C_{42}H_{22}O_6N_2$.

Dianilinoanthrachinon,

$C_{26}H_{18}O_2N_2$.

Diäthylaminoäthylguajacol,
 $C_{13}H_{21}O_2N$.

Diäthylaminoäthylkohlen-säure-ester, gemischte (s. d. Aryl-kohlen-säuren), Verhalten beim Erhitzen, Einhorn-Rothlauf 382, 244.

Diäthylaminoäthyl-naphthol,
 $C_{16}H_{21}ON$.

— -oxybenzoesäure, $C_{15}H_{19}O_3N$.

— -salicylsäure, $C_{13}H_{19}O_3N$.

— -thymol, $C_{16}H_{27}ON$.

Diäthylamino-kohlen-säurediäthyl-ester, $C_9H_{19}O_3N$.

— -morphid, $C_{31}H_{28}O_2N_2$.

meri-Diäthylchinondiimonium-base, $C_{20}H_{34}O_2N_4$.

Dibenzalacetone, $C_{17}H_{14}O$, Einw. v. Diphenylketen auf — und Derivate, Staudinger-Kon 384, 120.

Dibiphenylamin, $C_{24}H_{18}N$.

Dibrom-acetylacetoneharnstoff,
 $C_8H_6ON_2Br_2$.

— -dibiphenylamin, $C_{24}H_{17}NBr_2$.

— -diphenylsulfid, $C_{12}H_8Br_2S$.

— -nitro-kresolpseudobromid,

$C_7H_4O_3NBr_3$.

— — — -oxybenzylalkohol,

$C_7H_5O_4NBr_2$.

— -nitrosodiphenylhydroxylamin,

$C_{12}H_8O_2N_2Br_2$.

— -phenazin, $C_{12}H_6N_2Br_2$.

— — — -oxyd, $C_{13}H_6ON_2Br_2$.

— -sulfmethyl-kresolpseudobromid, $C_8H_7OBr_3S$.

— — — -oxybenzylalkohol,

$C_8H_6O_2Br_2S$.

Dicarbo-äthoxy-benzoylcyanid,
 $C_{14}H_{18}O_7N$.

— — — -protocatechusäure,

$C_{13}H_{14}O_8$.

— — — -protocatechuylnitrosalicyl-

säure, $C_{20}H_{17}O_{12}N$.

— -methoxyresorcyloxynitroben-

zoesäure, $C_{18}H_{15}O_{12}N$.

Dicarvelon, $C_{20}H_{30}O_2$.

Dichlor-anthrachinon, $C_{14}H_6O_2Cl_2$.

— -benzoylbenzoesäure,

$C_{14}H_8O_3Cl_2$.

— -biphenoperazin, $C_{48}H_{32}N_2Cl_2$.

— -dihydrocumalinsäure,

$C_6H_4O_4Cl_2$.

- Dichlor-dioxyterephthalsäure, $C_8H_4O_2Cl_2$.
 —-diphenylsulfid, $C_{12}H_{10}Cl_2S$.
 —-phenazin, $C_{12}H_8N_2Cl_2$.
 —- —-oxyd, $C_{12}H_8ON_2Cl_2$.
 —-thianthren, $C_{12}H_6Cl_2S_2$.
 Dicinnamylidenacetone, $C_{21}H_{18}O$.
 Didepside s. Depside.
 Didesmethyl(iso)bihydrocotarnin, $C_{26}H_{32}O_6N_2$.
 Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$.
 Digentisinsäure, $C_{14}H_{10}O_7$.
 Dihydro-carvenolid, $C_{10}H_{16}O_2$.
 —-cotarnin s. Bihydrocotarnin.
 —-diphenylmukonsäure, $C_{18}H_{16}O_4$.
 —-fencholensäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
 —- —-amid, $C_{10}H_{19}ON$.
 —-fenchonitril, $C_{10}H_{17}N$.
 —-pinolhydrat, $C_{10}H_{20}O_2$.
 —-pinolol, $C_{10}H_{20}O$.
 —-pinolon, $C_{10}H_{18}O$.
 —-pulegenolid, $C_{10}H_{16}O_2$.
 —-sylveterpineol, $C_{10}H_{20}O$.
 —-thuja-ketol, $C_9H_{18}O$.
 —- —-keton, $C_9H_{18}O$.
 —- —-ketosäure, $C_{10}H_{18}O_3$.
 —-trimethylchinon, $C_9H_{12}O_2$.
 Dijod-nitrosodiphenylhydroxylamin, $C_{12}H_8O_2N_2J_2$.
 —-phenazin, $C_{12}H_8N_2J_2$.
 —- —-oxyd, $C_{12}H_8ON_2J_2$.
 Dimethoxy-phenyl-aminodimethoxyzimtsäure, $C_{19}H_{21}O_6N$.
 —- —-essigsäure, $C_{10}H_{12}O_4$.
 —- —-methylcarbinol, $C_{10}H_{14}O_3$.
 —- —-nitrodimethoxyzimtsäure, $C_{19}H_{19}O_8N$.
 —-tetraphenyläthylen, $C_{28}H_{24}O_2$.
 Dimethylamino-acetophenon, $C_{10}H_{13}ON$.
 —-benzaldehyd, $C_9H_{11}ON$.
 —-benzoesäure, $C_9H_{11}O_2N$.
 —-benzophenon, $C_{18}H_{15}ON$.
 —-methylenecampher, $C_{15}H_{21}ON$.
 —-tetraphenyläthylen, $C_{28}H_{24}N$.
 —-triphenyläthylen, $C_{22}H_{21}N$.
 Dimethyl-bicyclohexen, $C_{14}H_{22}$.
 —-bromketopyrimidin, $C_6H_7ON_2Br$.
 —-butadien, C_6H_{10} .
 —- —-kautschuk, $(C_{12}H_{20})_x$.
 meri-Dimethylchinondiimoniumbase, $C_{18}H_{26}O_2N_4$.
 Dimethyl-dibrombromketopyrimidin, $C_6H_7ON_2Br_2$.
 —-dioxydibromketohydropyrimidin, $C_6H_{10}O_2N_2Br_2$.
 —-ketopyrimidin, $C_6H_7ON_2$.
 —-nitroazobenzol, $C_{14}H_{13}O_2N_3$.
 —-phenazin, $C_{14}H_{12}N_2$.
 —- —-oxyd, $C_{14}H_{12}ON_2$.
 —-phenyl-pyranol, $C_{13}H_{14}O_2$.
 —- —-pyridin, $C_{13}H_{13}N$.
 —- —-pyroxoniumsalze siehe Dimethylphenylpyranol.
 —-piperidin, $C_7H_{15}N$.
 —-pyron, $C_7H_8O_2$.
 Dinitrophenylauramin, $C_{23}H_{25}O_4N_5$.
 Dioxy-chrysen, $C_{18}H_{12}O_2$.
 —-phenyl-naphthochinoninsäure, $C_{20}H_{12}O_4N$.
 Diphenylamin-Schwefelsäure, Mechanismus der Farbreaktion mit —, Wieland 381, 210.
 Diphenyl-crotonlactone-bromessigsäure, $C_{18}H_{15}O_4Br$.
 —- —-essigsäure, $C_{18}H_{14}O_4$.
 —- —-jodessigsäure, $C_{18}H_{13}O_4J$.
 —-dihydrophenazin, $C_{24}H_{18}N_2$.
 —-dioxyadipinsäure, $C_{18}H_{18}O_6$.
 —-diphenyläthylen, $C_{26}H_{18}$.
 —-keten, $C_{14}H_{10}O$.
 —-methylentetramethyldiaminodiphenylpentadien, $C_{34}H_{34}N_2$.
 —-mukonsäure, $C_{18}H_{14}O_4$.
 —-oxybutyrolactoneessigsäure, $C_{18}H_{16}O_5$.
 —-sulfid, $C_{12}H_{10}S$.
 —-tolylisothioharnstoff, $C_{20}H_{18}N_2S$.
 Diprotocatechusäure, $C_{14}H_{10}O_7$.
 Diresoreylsäure, $C_{14}H_{10}O_7$.
 Disulfidäthoxydiphenylsulfon, $C_{26}H_{26}O_6S_4$.
 Dixylochinol, $C_{16}H_{18}O_4$.

E.

- Ester, Verseif. (i. H_2O), dch. Licht, Benrath, 382, 223.
 Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$.

F.

Farbstoffe, die einfachsten chinoiden —, Piccard 381, 351 ff.
 Fencholensäureamid, $C_{10}H_{17}ON$.
 Fencholsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
 —-amid, $C_{10}H_{15}ON$.
 —-nitril, $C_{10}H_{17}N$.
 Fenchonitril, $C_{10}H_{15}N$.
 Fluorenon, $C_{15}H_8O$.
 Formyl-glutaconsäure, $C_8H_6O_5$.
 —-phenyläthylamin, $C_9H_{11}ON$.
 Furfurandicarbonsäure, $C_8H_4O_6$.

G.

Galloyl-ameisensäure, $C_8H_6O_6$.
 —-gallussäure, s. $C_{24}H_{30}O_{14}$.
 Gallussäure, s. $C_{18}H_{14}O_8$.
 Gentisinaldehyd, $C_7H_6O_3$.
 Geraniolglucosid, $C_{16}H_{28}O_6$.
 Glauko-phyllin, Willstätter-Utzinger 382, 159.
 —-porphyrin, Willstätter-Utzinger 382, 182.
 Gleichgewicht bei d. Umlag. der Butylbromide, Brunel 384, 248.
 Glucoside, synthet. —, Fischer-Helferich 383, 68 ff.
 Glucosidoglycolsäure, $C_8H_{14}O_8$.
 Grignards Reagens s. magnesiumorgan. Reakt.
 Guajacolkohlensäure, $C_8H_8O_4$.

H.

Halochromie, bei Iminen u. Azomethinen, Semper 381, 244.
 Theorie der —-Erscheinungen, Pfeiffer 383, 92 ff., „ungesätt. Carbonylkohlenstoff“ 93, Konstitut. d. farbig. $SnCl_4$ -Verbb., Einfl. v. Chromophoren u. von Auxochromen auf d. Farbe 95, 99 ff., — des Piperins 106, Abhängigk. d. — v. d. funktionellen Natur d. CO-Gruppe 109 ff., v. d. Natur des Addenden (Stärke d. Säure 114, saure Metallsalze

116) 113 ff., ternäre Verbb. (katalyt. Wirkg. v. Säuren u. Metallsalzen 118) 117 ff., — der Chinone, Triphenylmethylhalogenide usw. 121 ff.

Halogenverbind., Verseif. (in H_2O) dch. Licht, Benrath 382, 223.

Hämin, $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe$.

Heptyl-dimethylamin, $C_9H_{21}N$.

—-methylamin, $C_8H_{19}N$.

—-cyanamid, $C_8H_{18}N_2$.

—-trimethylammoniumhydroxyd, $C_{10}H_{25}ON$.

Hexahydro-acetyltoluol, $C_9H_{16}O$.

—-toluylsäure, $C_8H_{14}O_2$.

Hexyl-dimethylamin, $C_8H_{19}N$.

—-trimethylammoniumhydroxyd, $C_9H_{23}ON$.

Hydratcellulose, Ost-Westhoff-Gessner 382, 354 ff.

Hydrierung alicyclischer Verbindungen, Wallach 381, 51 ff.

Hydrolyse v. Estern u. Halogenverbb. unt. d. Einfl. d. Lichts, Benrath 382, 223, Geschw.-Messgn. 232 ff.

I.

Imine, Halochromie bei —n, Semper 381, 244.

Iminodibuttersäure, $C_8H_{15}O_4N$.

Isatin, $C_8H_5O_3N$.

Iso-camphan, $C_{10}H_{18}$.

—-camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$.

—-eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.

Isonitroso-chinotoxin, $C_{30}H_{23}O_3N_3$.

—-methylchinotoxin, $C_{21}H_{25}O_3N_3$.

Isopren, C_5H_8 .

—-kautschuk, $(C_{10}H_{16})_x$.

Isopropyl-adipinsäure, $C_9H_{16}O_4$.

—-cyclopentan-carbonsäure, $C_9H_{16}O_2$.

—-on, $C_8H_{14}O$.

Isothioharnstoffe, Über arom. — und ihre Umwandlung in arom. Orthothiokohlensäureester, Arndt 384, 322 ff.

Isothujon, $C_{10}H_{16}O$.

J.

- Jod-nitroso-benzol, C_6H_4ONJ .
 — — — -diphenylhydroxylamin,
 $C_{12}H_9O_2N_2J$.
 — — — -phenylhydroxylamin,
 C_6H_5ONJ .

K.

Katalyse, dch. Sonnenlicht, Ben-
 rath 382, 222. Katalyt. Wirkg.
 von Säuren und Metallsalzen,
 Pfeiffer 383, 118.

Kautschuk, künstliche — -Arten,
 Harries 383, 184 ff., (s. a. 385,
 116) s. b. Isopren-, Butadien-,
 Dimethylbutadien-kautschuk;
 Nitrosite von natürl. — 200;
 Konstit. des natürl. — 222 ff.

Ketazine, Festigkeit der Stickstoff-
 bindung in den — n, Wieland-
 Roseu 381, 229.

Ketene, Zur Kenntnis der —, V;
 Über die Reaktionsfähigkeit des
 Carbonyls, Staudinger-Kon
 384, 38 ff. (s. Diphenylketen).

Ketocumaranon, $C_8H_4O_3$.

Ketohydrazone, und Oxyazokör-
 per, 4.—6., Auwers, 381, 265 ff.

Ketone, Halochromie, Pfeiffer
 383, 92 ff., $SnCl_4$ -Verb. 141 ff.
 Reaktionsfähigkeit d. Carbonyls,
 Staudinger-Kon 384, 46, 49,
 in ungesätt. — 51, Einfl. v.
 Auxochromen 75; Einw. v. Di-
 phenylketen: auf aliph. — 88,
 auf arom. 94, 108, auf un-
 gesätt. 120, 122, 124, sonstige
 — 133.

Kohlensäureester, Verhalten ge-
 mischter — (s. d. Arylkohlen-
 säuren) beim Erhitzen, Ein-
 horn-Rothlauf 382, 237 ff. 242.

Kohlenstoff-Modell, Fischer 381,
 130.

Konfigurationswechsel bei Sub-
 stitution, Fischer 381, 127 ff.

M.

Magnesiumorg. Reaktionen mit
 Phenolaldehyden, Pauly- v.
 Buttler 383, 230 ff., 279.

Menthanol, $C_{10}H_{20}O$.

Mentholkohlensäure, $C_{11}H_{20}O_3$.

Mercaptale der Phenolaldehyde,
 Pauly- v. Buttler 383, 272,
 276.

Moreaptan-äthoxydiphenylsulfon,
 $C_{14}H_{14}O_3S_2$.

— -methoxydiphenylsulfon,
 $C_{13}H_{12}O_3S_2$.

Methoxy-amyltrimethylammo-
 niumhydroxyd, $C_9H_{29}O_2N$.

— -benzaldehyd, $C_8H_8O_2$.

— -benzophenon, $C_{14}H_{10}O_2$.

— -triphenyläthylen, $C_{21}H_{18}O$.

Methyl-amidooxythionaphthen,
 C_9H_8ONS .

— -cyclo-hexenessigsäure,
 $C_9H_{14}O_2$.

— — — -hexylessigsäure, $C_9H_{16}O_2$.

— -glucosid, $C_7H_{14}O_6$.

— -heptan-dion, $C_8H_{14}O_2$.

— — — -on, $C_8H_{16}O$.

— -hepten-dion, $C_8H_{12}O_2$.

— — — -on, $C_8H_{14}O$.

— -harnsäure, $C_6H_8O_3N_4$.

Methylierung (partielle) von Poly-
 oxybenzoesäuren, Fischer-
 Freudenberg 384, 236.

Methyl-ketocumaranon, $C_9H_6O_3$.

— -merochinennitril, $C_{10}H_{16}N_2$.

— -oxyphenylglyoxylsäure,
 $C_9H_8O_4$.

— -tetramethylen-bromid,
 $C_8H_{10}Br_2$.

— — — -glycol, $C_8H_{12}O_2$.

— — — -oxyd, $C_8H_{10}O$.

— -tetraphenyläthylen, $C_{27}H_{22}$.

— -thionaphthenchinon, $C_9H_6O_2S$.

Miehlers Keton, $C_{17}H_{20}ON_2$.

Modell s. Kohlenstoff.

Mono-bromacetylacetonharnstoff,
 $C_6H_7ON_2Br$.

— -chlorthianthren, $C_{12}H_7ClS_2$.

— -methylamino-acetophenon,
 $C_9H_{11}ON$.

— — — -benzophenon, $C_{14}H_{13}ON$.

meri-Monomethylchinondiimo-
 niumbase, $C_{14}H_{22}O_2N_4$.

Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$.

— -chinitrol, $C_{17}H_{18}O_8N_2$.

— -säure, $C_{17}H_{19}O_6N$.

Morphiumalkaloide, Zur Frage nach dem Ort der Seitenkette in den —, Wieland-Kappelmeyer 382, 313.

Morphothebain, $C_{18}H_{19}O_3N$.

N.

Naphthochinon, $C_{10}H_8O_2$.

Naphthocinchoninsäurereaktion v. Doebner, Verh. d. Phenolaldehyde, Pauly- v. Buttler 383, 238, 277.

Naphtholkohlensäure, $C_{11}H_8O_3$.

Nitro-benzaldehyd, $C_7H_5O_3N$.

— -benzoyl-ameisensäure, $C_8H_5O_5N$.

— — -oxybenzoesäure, $C_{14}H_9O_6N$.

— -carboäthoxy-benzoesäure, $C_{10}H_9O_7N$.

— — -benzoyloxybenzoesäure, $C_{17}H_{13}O_9N$.

— -oxybenzoylameisensäure, $C_8H_5O_6N$.

— -phenylauramin, $C_{22}H_{24}O_4N_4$.

— -salicylsäure, $C_7H_5O_5N$.

Nitrosamine, arom., Verh. b. Erhitz., Wieland 381, 212.

Nitrosoapomorphin, $C_{17}H_{18}O_3N_2$.

Nitrosoarylamide, Verh. b. Erhitz., Konstit., Wieland 381, 213.

Nitrosobenzole, Verhalten parabsubst. — gegen konz. Schwefelsäure, Bamberger-Ham 382, 82 ff.

Nitroso-morphin, $C_{17}H_{18}O_4N_2$.

— -toluol, C_7H_7ON .

— -tolyl-isothioharnstoff, $C_8H_9ON_2S$.

— — -thiourethan, $C_8H_9O_2N_2S$.

O.

Octyl-dimethylamin, $C_{10}H_{23}N$.

— -trimethylammoniumhydroxyd, $C_{11}H_{27}ON$.

Olefine aus quart. Ammoniumhydroxyden, v. Braun 382, 9 ff.

Orthothio-ameisensäuretolylester, $C_{22}H_{22}S_3$.

Orthothio-kohlensäuretolylester, $C_{22}H_{22}S_4$.

Oxyazokörper und Ketohydrazone, 4.—6., Auwers 381, 265 ff.

Oxy-acetophenon, $C_8H_8O_2$.

— -benzaldehyd, $C_7H_6O_2$.

— -benzoesäurekohlensäure, $C_8H_6O_5$.

— -benzoyl-ameisensäure, $C_8H_5O_4$.

— — -oxybenzoesäuren, Einw. v. Benzoylchlorid u. KCN auf acylierte —, Francis-Nierenstein 382, 194 ff.

— -buttersäure, $C_4H_8O_2$.

— -chrysenchinon, $C_{18}H_{10}O_3$.

— -chrysophenazin, $C_{24}H_{14}ON_2$.

Oxydationsreaktionen (in H_2O mit Fe-Salz) unt. d. Einfl. d. Lichts, Benrath 382, 225 ff., Geschw.-Messung 232.

Oxy-kodein, $C_{18}H_{21}O_4N$.

— -methoxy-phenylnaphthocinchoninsäure, $C_{21}H_{15}O_4N$.

— — -propenylbenzol, $C_{10}H_{12}O_2$.

— -naphthochinon, $C_{10}H_8O_3$.

— -phenylnaphthocinchoninsäure, $C_{20}H_{15}O_5N$.

Oxysäuren, Oxydation (in H_2O mit Fe-Salz) unt. d. Einfl. d. Lichts, Benrath 382, 225 ff.

P.

Penta-acetylgalloylgallussäure, $C_{34}H_{30}O_{14}$.

— -bromdimethylketohydropyrimidin, $C_8H_7ON_2Br_3$.

Pentenylphenyläther, $C_{11}H_{14}O$.

Perbromide, Beziehungen zw. — n u. Bromsubstitutionsverb. des Acetylacetonharnstoffs u. seines Isom., Stark 381, 143 ff.

Phäophytin, Verseif., Willstätter-Uttinger 382, 163.

Phenanthren-chinon, $C_{11}H_8O_2$.

— -hydrochinon, $C_{14}H_{10}O_2$.

Phenolaldehyde, Natur d. —; I. Reaktionsfähigkeit d. Aldehydgruppe, Pauly- v. Buttler 383, 230 ff.: Reakt.-Verzögerung u. Ursache ders. 235, 239, Erklärung. dch. d. Starksche Va-

- lenzelektronentheorie 254, Farb-
reaktion mit Alkohol + HCl
(Untersch. zw. prim., sek., tert.
Alkoh. 265) 237, 264, Acetalis.
d. — m. Orthoameisenester 237,
266, Zersetz. d. Acetale deh.
Hitze 270, Bldg. v. Mercaptalen
u. Verh. ders. i. d. Hitze 272,
276, Doeblers Naphthocin-
choninsäurereaktion 238, 277,
magnesiumorgan. Reaktionen
230, 279, Verh. geg. fuchs-
schweflige Säure 238, 287.
II. Reaktionsfähigkeit d. Phenol-
gruppen in den —, Pauly-
Schübel-Lockemann 383,
288 ff.: Acidität der Hydroxyle
288, Ort d. Acidif. 290, Verseif-
Geschw. u. einseit. Aufspaltg.
v. (Protocatechualdehyd-) Cyclo-
carbonaten 295, 298, farbige
Salze v. — 300, 304, Messungen
v. Leitf. (Diss.-Const.) u. Ver-
seif.-Geschw., Titrationen 305 ff.
- Phenolcarbonsäuren, Carbometh-
oxyderivate der — u. Verwen-
dung f. Synthesen, Fischer-
Freudenberg 384, 225 ff.
- Phenolkohlensäureester, gemisch-
te, s. d. Phenolkohlensäuren.
- Phenoxy-amyl-dimethylamin,
 $C_{13}H_{21}ON$.
— — — trimethylammoniumhydr-
oxyd, $C_{14}H_{25}O_2N$.
— butyl-dimethylamin,
 $C_{12}H_{19}ON$.
— — — trimethylammoniumhydr-
oxyd, $C_{13}H_{25}O_2N$.
— propyl-dimethylamin,
 $C_{11}H_{17}ON$.
— — — trimethylammoniumhydr-
oxyd, $C_{12}H_{21}O_2N$.
- Phenyl-amyl-dimethylamin,
 $C_{18}H_{21}N$.
— amylen, $C_{11}H_{14}$.
— amyltrimethylammoniumhydr-
oxyd, $C_{14}H_{25}ON$.
— äthyl-aminomalonyldiphenyl-
äthylamid, $C_{27}H_{31}O_2N_3$.
— — — formamid, $C_9H_{11}ON$.
— — — glycin, $C_{10}H_{13}O_2N$.
— — — trimethylammoniumhydr-
oxyd, $C_{11}H_{19}ON$.
- Phenyl-cyanamid, $C_7H_5N_2$.
— -heptandion, $C_{13}H_{16}O_2$.
— -heptendion, $C_{15}H_{14}O_2$.
- Phenylhydrazone von Ketonen u.
Ketosäuren, Red. zu Aminen
(resp. -säuren), Fischer-Groh
383, 363 ff.
- Phenyl-hydroxylamin, C_6H_7ON .
— -methyltolylisothioharnstoff,
 $C_{15}H_{18}N_2S$.
— -propyltrimethylammonium-
hydroxyd, $C_{12}H_{21}ON$.
— -tolylisothioharnstoff,
 $C_{14}H_{14}N_2S$.
- Phoron, $C_9H_{14}O$.
- Photochemische Reaktionen in
wäßrigen Lösungen, Benrath
382, 222 ff., Photolysen 222,
Oxydationsreakt. 225, Geschw.-
Messgn. 229.
- Photolyse organischer Verbb.,
Benrath 382, 222 ff.
- Phyllo - phyllin, Willstätter-
Ützinger 382, 140, 161.
— -porphyrin, Willstätter-Üt-
zinger 382, 137, 171, 183,
Methylester 184.
- Phytochlorin; — e: Konstit., Lac-
tamhydrat-u. Lactamform, Will-
stätter-Ützinger 382, 133 ff.,
Bldg. aus Isochlorophyllin 139,
Darst. d. beid. Formen 164,
Verh. 168, kompl. Ba- u. K-
Vbdg. 170, Bldg. v. Phyllopor-
phyrin u. v. Phytochlorin h 171,
Anal. 172, Salze u. Ester 173;
— f: Konstit. 136, Darst. 176,
Anal. 178, Salze, Ester 179;
— g: Konstit. 136, Darst. 180.
Abbau der Phytochlorine zu
Porphyrinen 181.
- Phytorhodin; — g: Konstit., Will-
stätter-Ützinger 382, 137,
Darst. 185, Anal. 187, Verh.
189, Salze u. Ester 190; — i:
Bldg., Anal., Abbau zu Por-
phyrinen 192.
- Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$.
Pinol, $C_{10}H_{16}O$.
— -hydrat, $C_{10}H_{18}O_2$.
— -on, $C_{10}H_{16}O$.

Piperidide, Halochromie von — n,
Verbb. m. SnCl_4 , SnBr_4 usw.
Pfeiffer 383, 106 ff., 148 ff.

Piperidin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$.

Piperin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$.

Piperonal, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$.

Porphyryn aus Phytochlorin g,
Willstätter-Utzing 382,
182, aus Phytorhodin i 193.

Prehnitenol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

Propenyl-brenzcatechin, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.
— phenol, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.

Protocatechu-aldehyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$.

— säure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$.

— ylameisensäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$.

Pseudobromid, Über ein schwefel-
haltiges — des p-Kresols und
dessen Umwandlungen, Zincke-
Frohnberg-Kemp f 381,
28 ff.

Pulegen-olid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

— säureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$.

Pyridinsalze, farbige, u. d. colorim.
Verdünnungsgesetz, Hantzsch
384, 140.

Pyronderivate, Einfl. v. Hetero-
Ringschluß auf die Reakt.-Fäh.
d. CO-Gruppe, Staudinger-
Kon 384, 60, Einw. v. Diphenyl-
keten 129.

Pyroxoniumsalze (s. d. Pyranole),
Baeyer-Piccard 384, 215.

Pyrro-phyllin, Willstätter-
Utzing 382, 159

— porphyrin, Willstätter-Ut-
zinger 382, 137, 183, 194.

R.

Racemisation bei Substitution,
Fischer 381, 127 ff.

Reaktionsfähigkeit und ungesätt.
Zustand, s. „Carbonyl“ und
„Chromophore“.

Reduktion ungesätt. Verbb. nach
Paal, Wallach 381, 51 ff.

Resorcin-dikohlensäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$.
— monokohlensäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$.

Resoreylsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$.

Rhodo-phyllin, Willstätter-
Utzing 382, 159.

— porphyrin, Willstätter-
Utzing 382, 183.

S.

Salicyl-aldehyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

— säurekohlensäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$.

Salpetersäure, quant. Best. m. To-
lylisothioharnstoff, Arndt 384,
329.

Säurederivate, Reaktionsfähigkeit
des Carbonyls in — n, Stau-
dinger-Kon 384, 46, Einw. v.
Diphenylketen 113.

Sonnenlicht, Synthesen durch —,
Klinger 382, 211 ff.

Stärkeviscose (Xanthogenate), Ost-
Westhoff - Gessner 382,
340 ff. (s. a. 384, 351), Darst.
340, Anal. 342, „junge“ u. „reife“
— 343, 346.

Stereochemie, s. a. „Waldensche
Umkehrung“; — stickstoffhal-
tiger Verbindungen (Bihydro-
cotarnine), Freund - Kupfer
384, 1 ff.

Substitutionsvorgang u. Walden-
sche Umkehrung, Fischer 381,
123 ff., Add.-Prod., Konfig.-
Wechsel u. Racemisation 127,
129.

Sulfidbromide u. Sulfoxyde, ali-
phat. u. aromat., Fries-Vogt
381, 340.

Sulfinsäure-äthoxydiphenylsulfon,
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$.
— methoxydiphenylsulfon,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$.

Sulfinsäuren. Verwandl. in Disul-
fide durch HBr-Eisessig, Fries-
Vogt 381, 319.

Sulfosäure-äthoxydiphenylsulfon,
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$.
— methoxydiphenylsulfon,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$.

Sulfosäuren, Zersetz. durch Licht,
Benrath 382, 222.

Synthesen durch Sonnenlicht,
Klinger 382, 211 ff.

Sylveterpineol, $C_{10}H_{18}O$.

T.

Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$.

Terpene, zur Kenntnis der — u.
der ätherischen Öle, CV, Wal-
lach 381, 51 ff.; CVI, 95 ff.;
CVII, 384, 193 ff.

Terpenkörper, Zersetzung einiger
— durch glühende Metalldrähte,
Harries-Gottlob 383, 228
(s. a. 384, 193 ff.).

Terpineol, $C_{10}H_{18}O$.

Tetra-acetylglucoside s. d. Gluco-
side.

— -biphenylhydrazin, $C_{48}H_{36}N_2$.

Tetrabrom-dioitrodioxydibenzyl,
 $C_{14}H_8O_6N_2Br_4$.

— -disulfmethyl-dioxy-dibenzyl,
 $C_{16}H_{14}O_2Br_4S_2$.

— - - - -pseudodibromid,
 $C_{16}H_{12}O_2Br_6S_2$.

— - - - -hydrobenzoin,
 $C_{16}H_{14}O_4Br_4S_2$.

— - - - -stilben, $C_{16}H_{12}O_2Br_4S_2$.

— - - - -stilbenchinon,

$C_{16}H_{10}O_2Br_4S_2$.

Tetrahydro-acetyltoluol, $C_9H_{14}O$.

— -carvon, $C_{10}H_{18}O$.

— -cymol, $C_{10}H_{18}$.

— -dicarvelon, $C_{30}H_{34}O_2$.

— -eucarvon, $C_{10}H_{18}O$.

Tetramethoxy-phenanthren,
 $C_{18}H_{18}O_4$.

— - - - -carbonsäure, $C_{19}H_{16}O_6$.

meri-Tetramethylchinondiimo-
niumbase, $C_{20}H_{34}O_2N_4$.

Tetramethyl- diaminotetraphenyl-
äthylen, $C_{30}H_{30}N_4$.

— -diketoexamethylen, $C_{10}H_{16}O_2$.

— -phenol, $C_{10}H_{14}O$.

Tetraphenyl-cyclobutan, $C_{28}H_{24}$.

— -hydrazin, $C_{24}H_{20}N_2$.

Tetratylhydrazin, $C_{28}H_{28}N_2$.

Thianthren, $C_{12}H_8S_2$.

— -disulfon, $C_{12}H_8O_4S_2$.

— -monosulfon, $C_{12}H_8O_2S_2$.

Thianthren-monosulfoxyd,
 $C_{12}H_8OS_2$.

— -sulfonsulfoxyd, $C_{12}H_8O_3S_2$.

Thio-naphthenchinon, $C_8H_6O_2S$.

— -phenylglyoxylsäure, $C_8H_6O_3S$.

Thuja-keton, $C_9H_{16}O$.

— -ketosäure, $C_{10}H_{18}O_3$.

— -menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Thymolkohlensäure, $C_{11}H_{14}O_3$.

Toluchinon, $C_7H_6O_2$.

Toluidoanthrachinonacridon,
 $C_{28}H_{18}O_3N_2$.

Tolyisothioharnstoff, $C_9H_{10}N_2S$.

Tricarboäthoxygalloyleyanid,
 $C_{17}H_{17}O_{10}N$.

Trimethoxy-oxidostilbencarbon-
säure, $C_{18}H_{16}O_6$.

— -oxyphenanthrencarbonsäure,
 $C_{18}H_{16}O_6$.

meri - Trimethylchinondiimonium-
base (drittelchinoid),
 $C_{27}H_{44}O_2N_6$.

Trimethyl-pyranol, $C_8H_{12}O_3$.

— -pyridin, $C_8H_{11}N$.

— -pyroxonimsalze s. Trimethyl-
pyranol.

Trinitrophenylauramin,
 $C_{23}H_{22}O_8N_6$.

Trioxychrysen, $C_{18}H_{12}O_3$.

Triphenyl-acrylsäurenitril,
 $C_{21}H_{15}N$.

— -äthylen, $C_{20}H_{16}$.

— -chlormethan, $C_{19}H_{15}Cl$.

— -methyl, $C_{18}H_{15}$.

— - - - -diphenylamin, $C_{31}H_{25}N$.

— - - - -ditolylamin, $C_{33}H_{29}N$.

Triphenylmethylhalogenide usw.,
Halochromie der —, Pfeiffer
383, 121 ff.

V.

Vanillin, $C_8H_8O_3$.

Verdünnungsgesetz, das colori-
metrische — und Anwendung
auf Triphenylmethyl, Piccard
381, 347 ff.; das colorimetrische
—, Hantzsch 384, 135 ff.

W.

Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang, Fischer 381, 123 ff.; Bemerkungen zur —, Pfeiffer 383, 123 ff.; Zur Kenntnis der — VI, Verwandlungen der β -Aminobuttersäure, Fischer-Scheibler 383, 337 ff.

X.

Xanthon, $C_{18}H_8O_2$.
 Xylo-chinol, $C_8H_{10}O_2$.
 — -chinon, $C_8H_8O_2$.

Z.

Zellstoffviscose (Xanthogenate), Ost-Westhoff-Gessner 382, 340 ff., Darst., Zusammensetzung, das „Reifen“ 351, „Hydrat-cellulose“ 354.

Zimtsäure, $C_9H_8O_2$.

Zinntetrachlorid (und -bromid) Verbb. m. Aldehyden, Pfeiffer 383, 130 ff., m. Ketonen 141, m. Piperididen 148.

Formelregister.

C₁-Gruppe.

CH₃J Jodmethyl, Bestimmung neben Jodäthyl, Willstätter-Utzing 382, 148.

C₂-Gruppe.

C₂H₅J Jodäthyl, Bestimmung neben Jodmethyl, Willstätter-Utzing 382, 148.

C₃-Gruppe.

C₃H₇O₂N Alanin, Darst. aus Brenztraubensäurephenylhydraz., Fischer-Groh 383, 367.

C₄-Gruppe.

C₄H₆ Butadien (Erythren), Harries 383, 179 ff.; Darst. aus Adipinsäure (Phenol) 180, aus Butylendibromid 181; Überf. in Butadienkautschuk (C₈H₁₂)_x [s. d.] 206, 213, Nebenprodukte 209.

4 II

C₄H₆O₃ Acetessigsäure, Keto-Enol-Gleichgewichte von —-ester und das colorimetr. Verdünnungsgesetz, Hantzsch 384, 136.

C₄H₆O₃ β-Oxybuttersäure, d- u. l-Säure u. -Methylester, Fischer-Scheibler 383, 349 ff., 363.

C₄H₉Br Iso- und tert. Butylbromid, intramol. Umlagerung, Brunel 384, 245 ff.; Einfl. v. Katalysat. 247 ff., „statisches“ oder „dynamisches“ Gleichgew.? 248, Dissoz. 254¹ Verss. in Bombenrohren 259, Dampfdichtebest. (Apparat 260) mit iso- 263 ff., tertiär- 268 ff.

4 III

C₄H₇O₂Cl β-Chlorbuttersäure; l- — aus d-Amidobuttersäure, Fischer-Scheibler 383, 356; d- —, Darst. u. Methylester 358; Ag-Salz 361, Verwandl. in l-Oxybutters. 363.

- C₄H₉O₂N** β -Aminobuttersäure, Verwandlungen d. —, Fischer-Scheibler 383, 337 ff.; Darst. d. dl-Methylesters 338, dl-Säure 341, Cu-Salz 342, β -Naphthalinsulfo-deriv. 343, Spaltg. der dl-Säure in opt. akt. Komp. 344, l- — 346, d- — 348, Einw. v. HNO₂ auf l- (d-Oxy-) 349, ebenso auf dl-Methylester 351, auf l-Ester (d-Oxy-) und auf d-Ester (l-Oxy-) 353, Einw. v. NOCl auf dl-Säure 354, auf d-Säure (l-Chlor-) 356, auf l-Säure (d-Chlor-) 358. Darst. v. dl- — aus Acetessig-esterphenylhydraz., Fischer-Grohmann 383, 365.
- C₄H₁₀O₆N₄** Oxyd.-Prod. d. 3-Methylharnsäure(?), Grohmann 382, 81.

C₅-Gruppe.

- C₅H₈** Isopren, Harries 383, 157 ff.; Bldgs.- u. Darst.-Weisen 157, 163 ff., Darst. aus Methyltetramethylenbromid 172, aus Trimethyläthylenbromid 175; Überf. in Isoprenkautschuk (C₁₀H₁₆)_x [s. d.] 184 ff., 190, 217, Nebenprodd. d. Polymeris. 205. Darst. v. — aus Terpentin (Limonen), Harries-Gottlob 383, 228.

5 II

- C₅H₁₀O** β -Methyltetramethylenoxyd, Harries 383, 170.
- C₅H₁₀Br₂** β -Methyltetramethylenbromid, Harries 383, 172; Bldg. v. Isopren 172, 173. Trimethyläthylenbromid (Isopentendibromid), Überführung in Isopren, Harries 383, 175.
- C₅H₁₁N** Amenylamin, v. Braun 382, 44; Pt- u. Au-Salz, Benzolsulfo-Vbdg., quart. Methyljodid. Piperidin, Einw. auf Phenolaldehyde, Pauly-Schübel-Lockemann 383, 298, 332, 333.
- C₅H₁₂O₂** β -Methyltetramethylenglycol, Harries 383, 167; Diacetat 169, -Methylenoxyd 170, Diphenyldiurethan 170, Tetraphenyldiurethan 171, Bromid 172.

5 III

- C₅H₈O₆N₂** Säure, Oxyd.-Prod. d. 7-Methylharnsäure(?), Grohmann 382, 78.
- C₅H₁₁O₂N** γ -Aminovaleriansäure, Opt. akt. —, Fischer-Groh 383, 363 ff.; Darst. v. dl- — aus Lävulinsäurephenylhydraz. 364, Benzoat u. Spaltg. dess. i. opt. akt. Komp. 368, d-Säure 370, l-Säure 371.
- C₅H₁₂O₈N₆** Körper aus (3- u. 7-)Methylharnsäure, Konstit., Grohmann 382, 63; Reaktionsmech. 65, Darst. 69, 79, Aufspaltg. 64, 71.
- C₅H₁₃O₆N₅** Körper (Ammonsalt) aus (3- u. 7-)Methylharnsäure, Grohmann 382, 64, 71, 77, 81; Zersetz. durch HCl 74, durch KOH 75.

C₆-Gruppe.

- C₆H₁₀** β, γ -Dimethylbutadien, Harries 383, 182 ff.; Darst. aus Pinakon-(hydrochlorid) 183; Überf. in Dimethylbutadien-Kautschuk 184 ff., 210, 221.

6II

- C₆H₄O₅** Furfuran-2,4-dicarbonsäure, Wislicenus-v. Wrangell 381, 383.
- C₆H₆O₅** Formylglutaconsäure, Ester und Isomerieverhältnisse, Wislicenus-v. Wrangell 381, 367 ff.; Polymeris., Einfl. v. Lösungsm. u. v. Säure 367, 374, Enol- u. Aldoform 368, Benzoat u. p-Nitrobenzoat 379, Phenylurethan 380, Einw. v. Br 380, Dibromid u. Br-Substit.-Prod. 381, Einw. v. Cl 384.
- C₆H₈N₂** p-Phenylendiamin, Reakt. auf —, Piccard 381, 358.
- C₆H₁₀O₄** Adipinsäure, Verh. b. d. Destill., Aschan 383, 58.
- C₆H₁₂O** Cyclohexanol, CaCl₂-Verb., Wallach 381, 112.
- C₆H₁₂O₆** Glucose, Pentabenzoat: opt. Dreh. u. Einw. v. Eisessig-HBr, Fischer-Helferich 383, 88.
- C₆H₁₅N** n-Amylmethylamin, v. Braun 382, 21; Pikrat. Dimethylbutylamin, v. Braun 382, 17; Pikrat, Pt-Salz.

6III

- C₈H₈O₄Br** Bromcumalinsäure, Äthylester, Wislicenus-v. Wrangell 381, 374, 383, Bldg. v. Furfurandicarbonsäure 383.
- C₈H₈O₄Cl₂** Cumalinsäure-dichlorid, (Dichlordihydrocumalinsäure), Äthylester, Wislicenus-v. Wrangell 381, 384.
- C₈H₈O₅Br** Bromformylglutaconsäure, Diäthylester, Wislicenus-v. Wrangell 381, 373, 381, Cu-Verbdg., innere Kond. 383.
- C₈H₈O₅N₄** 3-Methylharnsäure, Oxydat. bei Gegenw. v. NH₃ (m. K₂FeCy₆), Grohmann 382, 62 ff.; Darst. 67, Oxyd. m. 1 u. 2 At. O: Körp. C₈H₁₂O₅N₆ 79, C₄H₁₀O₆N₄ 81.
7—, Oxydat. bei Gegenw. v. NH₃ (m. K₂FeCy₆), Grohmann 382, 62 ff.; Darst. 66, Oxyd. m. 1 u. m. 1½ At. O: Körp. C₈H₁₂O₅N₆ 68, 69, β-Methylallantoin 77, C₈H₈O₆N₂ 78.
- C₈H₈O₄S** Phenol-m-sulfonsäure, Nichtentstehen aus Phenol und H₂SO₄, Obermiller 381, 114; Darst., Verh. 115, Salze 116, Isolier. 119, Trenn. v. d. Isom. 120.
- C₈H₈ON** Phenylhydroxylamin, saurer Charakt., Bamberger-Ham 382, 82 (Anm.) u. 378.
- C₈H₈ON₂** Acetylacetoneharnstoff, Dibromperbromid u. Zers. dess., Stark 381, 146, 152, 169, 170, Tetrabromperbromid 151, 174, Bromhydrat 179, Einw. v. NaOBr 152, 180, v. Br in CHCl₃ heiß: „Pentabromid“ 162, 195.
4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin, Darst., Stark 381, 172, Dibromperbromid 146, 173.
- C₈H₁₁O₅Br** β-Brom-d-glucose, Tetrabenzoyl-ester (β-Benzobrom-d-glucose), Fischer-Helferich 383, 88, Anwend. z. Glucosid-Synth.

6IV

- C₈H₄ONCl** p-Chlornitrosobenzol, Einw. v. konz. H₂SO₄, Bamberger-Ham 382, 83, 91 ff.; Bldg. v. Dichlorphen-

- azin-N-oxyl 85, 91, v. Chlornitrosodiphenylhydroxylamin 83, 96, 101, isom. Körper C_6H_4ONCl (?) 100, 104, Dichlorazoxybenzol 101, Chlornitrobenzol 102, 105 (s. a. 84), Dichlorphenazin 103.
- C_6H_4ONBr** p-Bromnitrosobenzol, Einw. v. konz. H_2SO_4 , Bamberger-Ham 382, 83, 105 ff.; Bldg. v. Dibromphenazinnoxyl 85, 107, isom. Körper C_6H_4ONBr (?) 109, Dibromphenazin 110, Brom- und Dibrom-nitrosodiphenylhydroxylamin 84, 110, 113.
- C_6H_4ONJ** p-Jodnitrosobenzol, Einw. v. konz. H_2SO_4 , Bamberger-Ham 382, 83, 114 ff.; Darst. 114, Bldg. v. Jodnitrobenzol 116, Dijodphenazinnoxyl 85, 116, Jod- u. Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin 84, 118, 119.
- C_6H_6ONJ** p-Jodphenylhydroxylamin, Bamberger-Ham 382, 115.
- $C_6H_6ON_2Br_2$** Dibromacetylacetonharnstoff, Stark 381, 157, 187.
- $C_6H_7ON_2Br$** 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, Stark 381, 153, 181; Na-Salz 180, Umwandl. ins Isom., Nitrat 182, Dibromperbromid 156, 185, „Tribromid“ 156, 185. Monobromacetylacetonharnstoff, Stark 381, 153, 181; Na-Salz 180, Umwandl. ins Isom. 182, Nitrat 183, Dibromperbromid 156, 184, Bromhydrat 188, Tetra-bromperbromid 189.
- $C_6H_7ON_2Br_3$** 4,6-Dimethyl-5-dibrom-6-brom-2-ketopyrimidin, Stark 381, 156, 185; Umsetz. m. H_2O 187.
- $C_6H_7ON_2Br_5$** Pentabrom-4,6-dimethyl-2-ketohydropyrimidin, Stark 381, 162, 196; Na-Salz 197, Bromhydrat 198, Dibromperbromid („Heptabromid“) 163, 198.
- $C_6H_{10}O_3N_2Br_2$** 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin (Dibromdihydroxylverb. v. Evans), Stark 381, 160, 190; Spaltung 192.

C_7 -Gruppe.

- $C_7H_5O_2$** o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd), Verbind. m. $SnCl_4$, $SnBr_4$, HBr , Pfeiffer 383, 130 ff.; Acetylderiv.: Verb. m. $SnCl_4$ 134. Dimethylacetal u. Zers. durch Hitze, Pauly-v. Buttlar 383, 267, 270 (s. auch „Phenolaldehyde“); Dipiperyl, Pauly-Schübel-Lockemann 383, 299, 333; Methylierung m. CH_3J u. Ag_2O 334.
- m- — (s. a. „Phenolaldehyde“), Verb. m. $SnCl_4$ u. $SnBr_4$, Pfeiffer 383, 135. Dimethylacetal u. Zers. durch Hitze, Pauly-v. Buttlar 383, 267, 270; Dimethylmercaptal 273.
- p- — (s. a. „Phenolaldehyde“), Dimethylacetal u. Zers. dch. Hitze, Pauly-v. Buttlar 383, 268, 270; Dimethylmercaptal 276.
- Toluchinon, Einw. v. CH_3MgJ , Bamberger-Blangey 384, 272 ff., 284, 316.
- $C_7H_5O_3$** Gentisinaldehyd (s. a. „Phenolaldehyde“), Dimethyl- u. Di-p-nitrobenzylmercaptal, Pauly-v. Buttlar 383, 275; Semicarbazon, Pauly-Schübel-Lockemann 383, 334.

- o-Protocatechualdehyd (s. a. „Phenolaldehyde“) u. Derivate, Pauly-Schübel-Lockemann 383, 311 ff., Darst. 312, Anil, β -Naphthylaminverb. 314, Benzidinverb., Phenylhydraz., Semicarbaz. 315, Ba-Salz 316, Dimethyläther, 2-Carbomethoxy-3-methyläther 317, cyclo-Carbonat 318, 3-Carbomethoxyderiv. (s. a. 296), u. Cu-Salz u. Anil dess. 320, 323.
- p — (s. a. „Phenolaldehyde“), Dimethyl- u. Di-p-nitrobenzyl-mercaptopal, Pauly- v. Buttler 383, 274; Ba-Salze, Pauly-Schübel-Lockemann 383, 324, 3-Carbomethoxy-4-methyläther und 4 — 3 — 327; Carboxyphenylhydrazidhydrazon 328; cyclo-Carbonat (Reaktionsfähigkeit 230 ff.): Phenylhydraz. 328, Semicarbaz., Methylmercaptopal 329, Kondens. m. Methylengruppen, Diacetat 330, Aufspalt. m. CH_3OH u. m. Piperidin: m-Carbomethoxy- u. m-Carbopiperididprotocatechuald. 322, 331.
- C₇H₆O₄** Protocatechusäure, Monocarbomethoxyverb. u. Einwirk. v. Diazomethan auf dieselbe, Fischer-Freudenberg 384, 235, 236.
Resorcinmonokohlensäure, Verh. d. Äthylesters beim Erhitzen, Einhorn-Rothlauf 382, 249.
 β -Resorecylsäure, Carbomethoxylierung, Fischer-Freudenberg 384, 234.
- C₇H₆O₅** Gallussäure, s. C₁₃H₁₄O₈.
- C₇H₆N₂** Phenylcyanamid, Reakt. m. p-Thiokresol, Arndt 384, 346; Polymerisationsprod. (3-eso-Triphenylmelamin von Hofmann) 350.
- C₇H₈O₂** Dimethylpyron, SnCl₄-Verb., Pfeiffer 383, 143. Untersuchungen über —, Baeyer-Piccard 384, 208 ff.; Red. 208, Einw. v. CH_3MgJ u. v. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$: Pyroxoniumsalze 210, 215, 216.
- C₇H₁₄O₆** β -Methyl-d-glucosid, Tetrabenzoylderiv., Fischer-Helferich 383, 90.
- C₇H₁₄N₂** n-Amylmethylcyanamid, v. Braun 382, 21, Verseif.
- C₇H₁₆N** Dimethylpiperidin, Jodmethylat, v. Braun 382, 44.
- C₇H₁₇N** Dimethylamylamin, v. Braun 382, 20; Pt-Salz, Pikrat, Abbau m. Broucyan.

7 III

- C₇H₅O₃N** o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd, Verb. m. SnCl₄, Pfeiffer 383, 139, 140.
- C₇H₅O₅N** o-Nitrosalicylsäure, Benzoat, Francis-Nierenstein 382, 204.
- C₇H₇ON** p-Nitrosotoluol, Einw. v. konz. H₂SO₄, Bamberger-Ham 382, 89, 121 ff.; Bldg. v. Dimethylphenazinoxid 89, 121, Azoxy- und Azo-toluol 122, 123, Dimethylphenazin 89, 123.
- C₇H₁₉ON** n-Butyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitzen, v. Braun 382, 17; Jodid.

7IV

- C₇H₄O₃NBr₂** 2,5-Dibrom-3-nitro-1,4-kresolpseudobromid, Zincke-Frohneberg-Kempf 381, 41; Einw. v. CH₃OH 42.
- C₇H₅O₄NBr₂** 2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxy-benzylalkohol, Methyläther, Zincke-Frohneberg-Kempf 381, 40, 42.

C₈-Gruppe.

- (C₈H₁₂)_x** Butadienkautschuk; normaler —: Harries 383, 206 ff.; Natrium- —: Darst. 213, Ozonide 214, Bromid 216.

8 II

- C₈H₄O₃** Ketocumaranon, Konst. d. Phenylhydrazon, Auwers 381, 265 ff.
- C₈H₆O₃** Piperonal, Verb. m. SnCl₄ u. SnBr₄, Pfeiffer 383, 137.
- C₈H₆O₄** p-Oxybenzoylameisensäure, Francis-Nierenstein 382, 206.
- C₈H₆O₅** p-Oxybenzoesäurekohlsäure, Methylesterkohlsäurechlorid, Einhorn-Rothlauf 382, 260, -diäthylaminoäthylester u. Verh. dess. b. Erhitz. 261. Protocatechuylameisensäure, Francis-Nierenstein 382, 204. Salicylsäurekohlsäure, Verh. d. Kohls.-Ester b. Erhitzen, Einhorn-Rothlauf 382, 244; Äthyl- und Methylesterkohlsäure-chlorid u. -diäthylaminoäthylester 258, 259.
- C₈H₆O₆** Galloylameisensäure, Francis-Nierenstein 382, 208. Resorcindikohlensäure, Verh. d. Diäthylesters b. Erhitz., Einhorn-Rothlauf 382, 247.
- C₈H₆O₇** o-Methoxybenzaldehyd, Verbind. mit SnCl₄ u. SnBr₄, Pfeiffer 383, 133. m- —, Verbind. m. SnCl₄, Pfeiffer 383, 136. Darst., Staudinger-Kon 384, 90. m- u. p-Oxyacetophenon, Verb. m. SnCl₄, Pfeiffer 383, 141, 142. p-Xylochinon, Einwirk. v. CH₃MgJ, Bamberger-Blangey 384, 272 ff., 289, Bldg. aus Toluchinon u. CH₃MgJ 284, 320.
- C₈H₈O₃** Anissäure, Dimethylamid, Staudinger-Kon 384, 117. o-Vanillin (s. a. „Penolaldehyde“), Überf. in o-Protocatechualdehyd, Pauly-Schübel-Lockemann 383, 312, 2-Methyläther u. 2-Carbomethoxyderiv. 317. iso-Vanillin (s. a. „Phenolaldehyde“), 3-Carbomethoxyderiv., Pauly-Schübel-Lockemann 383, 327, 331. p-Vanillin (s. a. „Phenolaldehyde“), 4-Carbomethoxyderiv., Pauly-Schübel-Lockemann 383, 327.
- C₈H₈O₄** Guajacolkohlensäure, Verh. d. Ester b. Erhitzen, Einhorn-Rothlauf 382, 242 ff.; Methyl- 245, Äthylester 246, Chlorid 252, Diäthylaminoäthylester 253.
- C₈H₁₀O₂** 3,4-Xylochinol, Bamberger-Blangey 384, 284, 317; Azokörper mit p-Nitrophenylhydrazin 318.

- C₈H₁₁N** 4-Amino-1,2-xylol, Bamberger-Blangey 384, 318.
2,4,6-Trimethylpyridin (p-Collidin), aus Trimethylpyroxoniumsalz, Baeyer-Piccard 384, 211, 217; Perchlorat, Jodmethylat, Methyl-perchlorat-Verb. 218, Toluyl-perchlorat-Verb. 212, 219.
- C₈H₁₂O** Tanacetophoron, Semicarb., Red. n. Paal, Wallach 381, 84.
- C₈H₁₂O₂** Cyclohexenessigsäuren, Red. n. Paal, Wallach 381, 94.
4³-4-Methylheptendi-2,6-on, Baeyer-Piccard 384, 220; Disemicarbaz. 221, Red. 222.
2,4,6-Trimethylpyranol, „Pyroxonium“-perchlorat, Baeyer-Piccard 384, 211, 215, Einw. v. NH₃ und v. Toluidin auf d. Perchlorat 217, 219, Aufspaltung 212, 220.
- C₈H₁₄O** Isopropyl(1)-cyclopentanon(3), Wallach 381, 83, 84; Semicarbaz. —, Abbauprod. des Dihydropinolons, Semicarbaz., Dibenzalverb., Wallach 384, 197, 204; Einw. v. Brompropionester u. Zn: Synthese des Dihydropinolons 199, 204.
Methylheptanon, Red. n. Paal, Wallach 381, 86.
- C₈H₁₄O₂** Cyclohexylessigsäure, Wallach 381, 94.
Hexahydro-p-toluylsäure, Darst., Ag-Salz, Wallach 381, 92.
4-Methylheptandi-2,6-on, Baeyer-Piccard 384, 222; Disemicarbaz. 223.
- C₈H₁₄O₃** β-d-Glucosidoglykolsäure, Fischer-Helferich 383, 70, 83; Tetraacetylverb. d. Äthylesters 81, Salze 84, Amid u. Pentaacetat(?) dess. 85, 86.
- C₈H₁₆O** Methylheptanon, Darst., Verh., Semicarb., Wallach 381, 86.
- C₈H₁₆N** Hexyldimethylamin, v. Braun 382, 23; Pt-Salz, Pikrat.
Heptylmethylamin, v. Braun 382, 26; Pt-Salz, Pikrat, Harnstoff.

8 III

- C₈H₄O₂S** Thionaphthenchinon, Phenylhydrazonderivate des —s, Auwers 381, 276 ff.; β-Phenylhydrazon: Konstit. 276, Darst., Aufspaltg. m. Alkali 286, Benzoat 278, 288; β-Methylphenylhydrazon 278, 289, stereoisom. (?) 280, 289; α-Phenylhydrazon: Konstit. 282, Darst. 290, 297, Osazonbildg. 291, stereoisom. Benzoate 282, 291, strukturisom. Methylderivate 283, 294; α-Oxim-benzoat 296; α-Oxim-β-phenylhydrazon u. Überf. dess. in O-Acetat, O-Benzoat, Osazon u. Osotriazol 297.
- C₈H₄O₂Cl₂** p-Dichlordioxyterephthalsäure, die beiden Formen des Diäthylesters u. d. colorimet. Verdünn.-Gesetz, Hantzsch 384, 137.
- C₈H₅ON** Benzoylcyanid, Darst., Staudinger-Kon 384, 115.
- C₈H₅O₂N** Isatin, Phenylhydrazone des —s, Auwers 381, 303 ff.; β-Phenylhydrazon: Konstit. 304, Benzoate 304, 308, 309, Acetate 305, 310; α-Phenylhydrazon: Konstit. 306, N-Benzoat 307, 311.

$C_8H_5O_5N$	m-Nitrobenzoylameisensäure, Francis-Nierenstein 382, 198.
$C_8H_5O_5N$	m-Nitro-p-oxybenzoylameisensäure, Francis-Nierenstein 382, 201.
$C_8H_6O_5S$	o-Thiophenylglyoxylsäure, Phenylhydrazon, Auwers 381, 286, Di- u. Monomethyläther dess. 287.
$C_8H_{10}N_2S$	Benzylisothioharnstoff, Salze, Arndt 384, 330, Nitrit 345. p-Tolylisothioharnstoff, Bildg. u. Zersetzg., Arndt 384, 324 ff., Dibenzoat 326, Salze u. Sulfat-Doppelsalze 327 ff., Nitrat-Sulfat „NO ₃ -Bestimmung“ 328, Nitrosamin 332.
$C_8H_{15}O_4N$	β-Iminodibuttersäure, Dimethylester u. Umwandl. in Aminobutters., Fischer-Scheibler 383, 339, 344.
$C_8H_{11}ON$	n-Amyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz. v. Braun 382, 19; Jodid.
$C_8H_{12}ON_2$	ε-Aminoamyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 41, Chlorid, Pt-Salz.

 8 IV

$C_8H_7OBr_3S$	2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-1,4-kresolpseudobromid, Konstit., Zincke-Frohneberg-Kempf 381, 29; Darst. 36, Verh. 37, Einw. v. Pyridin, Red., Acetat 38, Einw. v. H ₂ O, CH ₃ OH 39, Essigs.-anhydr. 40, HNO ₃ 41, Na-Acetat 42.
$C_8H_8O_2N_2S$	Nitrosotolylthiourethan, Arndt 384, 336.
$C_8H_8O_2Br_2S$	2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxy-benzylalkohol, Zincke-Frohneberg-Kempf 381, 39; Methyläther 39, Acetyl- u. Diacetyl-Verb. 40.
$C_8H_9ON_2S$	Nitrosotolylisothioharnstoff, Arndt 384, 332, 337; Bldg. v. Tolyrhodanid 334, v. Nitrosothiourethan 335, v. Orthothiokohlensäureester 337.

C₉-Gruppe.

$C_9H_6O_3$	4-Methylketocumaranon, Phenylhydrazonderivate des —, Auwers 381, 266 ff.; β-Phenylhydrazon: Konstit. 266, Darst. 270, Spaltg. 270, Benzoat u. dess. Red. u. Aufspaltg. 271, 272; α-Phenylhydrazon: Konstit. 268, Bildgsweis. 268, 269, Darst. 274; Osazon 275.
$C_9H_8O_2$	Zimtsäure, Dimethylamid, Staudinger-Kon 384, 119
$C_9H_8O_4$	4-Methyl-1-oxyphenylglyoxylsäure-2, Phenylhydrazon, Auwers 381, 267, 271, Benzoylphenylhydrazon 272, Phenylhydrazidphenylhydrazon 273.
$C_9H_{10}O$	Allylphenyläther, v. Braun 382, 33.
	o-Propenylphenol (o-Anol), Pauly- v. Buttlar 383, 281.
$C_9H_{10}O_2$	o-Propenylbrenzcatechin, Polymeres, Pauly- v. Buttlar 383, 286.
$C_9H_{12}O$	ψ-Cumenol aus Xylochinon u. CH ₃ MgJ, Bamberger-Blangey 384, 278, 306.

- $C_9H_{12}O_2$ Äthylguajacol, Einhorn-Rothlauf 382, 247.
 ψ -Cumochinol, Bamberger-Blangey 384, 277, 291.
 Dihydrotrimethylchinon, Bamberger-Blangey 384, 278, 300; p-Nitrophenylhydrazon 302, Bis-Semicarbaz. 304.
- $C_9H_{11}O$ Camphenilon, aus Isocamphan m. HNO_3 , Lipp 382, 274, 294, 298.
 Phoron, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 143.
 Δ^1 - u. Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltoluol, Red. n. Paal, Wallach 381, 89, 90.
- $C_9H_{14}O_2$ 1,4-Methylcyclohexenessigsäuren, Red. n. Paal, Wallach 381, 94.
 Säure aus Camphensäure, Aschan 383, 58, 66.
- $C_9H_{14}O_4$ Apocamphersäure, Anhydrid, aus Carboxylapocamphersäure, Lipp 382, 301.
- $C_9H_{14}O_6$ Isocamphoronsäure, aus Isocamphan m. HNO_3 , Lipp 382, 274, 302.
- $C_9H_{16}O$ Hexahydro-p-acetyltoluol, Darst., Wallach 381, 88, 89, 90, Semicarb. 88, 91, Oxim 91, Red., Einw. v. $NaOBr$ 92, v. CH_3MgJ 92.
 Thujaketone, Red. n. Paal, Wallach 381, 81.
- $C_9H_{16}O_2$ 1,3-Isopropylcyclopentancarbonsäure aus Dihydropinolon, Wallach 384, 198, 202, Amid u. Abbau 203.
 Methylcyclohexylessigsäure, Wallach 381, 94.
- $C_9H_{16}O_4$ β -Isopropyladipinsäure, Wallach 381, 83.
- $C_9H_{18}O$ Alkohol aus Hexahydro-p-acetyltoluol, Wallach 381, 92; Phenylurethan.
 Dihydrothujaketone, Wallach 381, 81; Semicarb. 81, Red., Einw. v. CH_3MgJ 82.
- $C_9H_{18}N_2$ Heptylmethylcyanamid, v. Braun 382, 26; Verseif.
- $C_9H_{20}O$ Dihydrothujaketone, Wallach 381, 82.
- $C_9H_{21}N$ Heptyldimethylamin, v. Braun 382, 25; Pt-Salz, Pikrat, Abbau m. Bromcyan.

 9 III

- $C_9H_6O_2S$ 4-Methylthionaphthenchinon; α -Phenylhydrazon: Konstit. Auwers 381, 299; Darst., stereoisom. Benzoate 300; α -Oxim, Darst. u. Red. 302.
- $C_9H_{11}ON$ p-Dimethylaminobenzaldehyd, Verb. m. $SnCl_4$ u. $SnBr_4$, Pfeiffer 383, 137, 138.
 p-Monomethylaminoacetophenon, Staudinger-Kon 384, 110.
 β -Phenyläthylformamid (Formylphenyläthylamin), Kond. z. e. Deriv. d. Aminomalonyldiamids, Decker-Becker 382, 369.
- $C_9H_{11}O_2N$ Dimethylaminobenzoessäure, Chlorid, Dimethylamid, Staudinger-Kon 384, 118.
- $C_9H_{19}O_3N$ Diäthylaminokohlensäurediäthylester, Verh. b. Erhitz., Citrat, Einhorn-Rothlauf 382, 262.

- $C_9H_{23}ON$ n-Hexyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 21; Jodid.
- $C_9H_{23}O_2N$ s-Methoxyamyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 39; Jodid.

 9 IV

- C_9H_9ONS 4-Methyl-1-amido-2-oxythionaphthen, Dibenzoat, Auwers 381, 302.

 C_{10} -Gruppe.

- $C_{10}H_{16}$ Camphen, Konstit., Lipp 382, 265 ff.; Einheitlichk. des — aus Isoborneol 278, Red. n. Sabatier 279, n. Fokin 283. Konstit. des —, II, [Camphenhydrochlorid u. Camphenhydrat (s. d.)] Aschan 383, 1 ff.; Umwandl. Camphen \rightarrow Hydrochlorid \rightarrow Hydrat \rightarrow Camphen 9, 21, 25; Bldg. v. — ebenso aus Borneol 27, aus Isoborneol 30, aus Pinenhydrochlorid 34. . . Konstit. des —, III: Einheitlichkeit der Camphene verschied. Ursprungs, Aschan 383, 39 ff., Material 41, Oxyd. m. $KMnO_4$ u. quant. Best. der Oxyd.-Prodd. aus den verschied. Mater. 43. . . Konstit. des —, IV: Über die stereomeren Camphensäuren, Aschan 383, 52 ff.
- $(C_{10}H_{16})_x$ Isoprenkautschuk, künstlicher —, Harries 383, 184 ff.; normaler —: Darst. 190, Anal. 192, Vulkanisationsprobe 194, Tetrabromid 196, Nitrosit 198, Diozonid u. Spaltung 201, Destill. im Vakuum 204; Natrium—: Darst. 217, Diozonid 218, Nitrosit 220, Bromid 221.
- $C_{10}H_{18}$ Isocamphan, Konstit., Bldg., Abbau, Lipp 382, 265 ff.; Darst. aus Camphen n. Sabatier: flüssiges — 280, festes — 281; n. Fokin: 283, opt.-akt. — 284; phys. Eig. 284; Red.-Vers. 286, Oxyd. m. $KMnO_4$ (Camphenilansäuren) 288, mit HNO_3 unt. Druck (Camphenitrosit, Camphenilnitrit u. Camphenilon) 293, unt. gewöhnl. Druck (Isocamphoronsäure, Carboxylapocamphersäure) 297.
- Kohlenwasserstoff aus Dihydropinolon, Wallach 384, 206; Synthese aus Isopropylcyclopentanon und Überf. in Dihydropinolon 204, 207.
- Δ^1 -Tetrahydro-p-cymol (Carvomenthen), aus p-Menthanol (I), Wallach 381, 58; Nitrosochlorid (Nitrolpiperidid) u. Umwandl. in i-Carvotanacetone 59.
- $C_{10}H_{20}$ Unges. Kohlenwasserstoff aus Dihydrothujaketon, Wallach 381, 82.

 10 II

- $C_{10}H_6O_2$ o-Naphthochinon, Einw. v. Äthylanilin + O, Beschke 384, 191.
- $C_{10}H_6O_3$ 2-Oxy-p-naphthochinon, Anil, Beschke 384, 191.
- $C_{10}H_{10}O$ Äthylidenacetophenon, Staudinger-Kon 384, 124.
- $C_{10}H_{12}O$ Butenylphenyläther, v. Braun 382, 34.

- C₁₀H₁₂O₂** Benzoylisopropylalkohol, Darst. u. H₂O-Absp., Staudinger-Kon 384, 124.
2-Oxy-3-methoxypropenylbenzol (o-Isoeugenol), Pauly-v. Butlar 383, 283; Brom-dibromid 284.
- C₁₀H₁₂O₄** 2,4-Dimethoxyphenylessigsäure, Pschorr-Knöffler 382, 56; Kond. m. vic. o-Nitrovanillinmethyläther 57.
- C₁₀H₁₄O** Carvon, Red. n. Paal, Wallach 381, 64.
Eucarvon, Red. n. Paal, Wallach 381, 67.
Prehnitenol (vic. Tetramethylphenol), aus Xylochinon u. CH₃MgJ, Bamberger-Blangey 384, 281, 307.
- C₁₀H₁₄O₂** Carvenolid, Red. n. Paal, Konstit., Wallach 381, 69.
Pulegenolid, Red. n. Paal, Konstit., Wallach 381, 72.
- C₁₀H₁₄O₃** 2,3-Dimethoxyphenylmethylcarbinol, Pauly-v. Butlar 383, 284; Phenylurethan 285.
Säure aus Camphersäure, Aschan 383, 59, 67.
- C₁₀H₁₄O₆** Carboxylapocamphersäure, aus Isocamphan m. HNO₃, Lipp 382, 275, 298; Bldg. v. Apocamphersäureanhydrid 301, Ammonsalt 305.
- C₁₀H₁₅N** α-Fenchonitril, Red. n. Paal, Wallach 381, 75.
- C₁₀H₁₆O** i-Carvotanacetone, aus Carvomenthen, Wallach 381, 59; Oxim, Semicarb.
Isothujon, Red. n. Paal, Wallach 381, 85.
Pinol, s. Pinolon.
Pinolon, Konstitution u. Synthese v. —, Wallach 384, 193 ff.; Mechanism. d. Bldg. aus Pinol 195, Darst. u. Semicarbazone 200, Red. n. Paal u. Abbau 197, 200 ff., Synthese 199, 207.
- C₁₀H₁₆O₂** Camphenilansäure, aus Isocamphan m. KMnO₄, Lipp 382, 273, 291.
Dihydrocarvenolid, Wallach 381, 69.
Dihydropulegenolid, Wallach 381, 72.
Tetramethyldiketoexamethylen, Bamberger-Blangey 384, 279, 305; Bis-Semicarbazone 306.
- C₁₀H₁₆O₃** Camphenilsäure, quant. Best. der bei der Oxyd. verschied. Camphenproben gebildeten —, Aktivität, Aschan 383, 45 ff.
β-Thujaketosäure, Red. n. Paal, Wallach 381, 83.
- C₁₀H₁₆O₄** Camphensäure, quant. Best. der bei der Oxyd. verschied. Camphenproben gebildeten —, Aschan 383, 47 ff.
Die stereomeren —n, Aschan 383, 52 ff.; Umlagerg. der cis-Säure m. Eisessig-HCl 60, rac. trans-Säure u. Diamid u. Dianilid ders. 61, 62, cis-Dianilid 62, Bldg. v. cis- + trans-Säure aus cis-α-Bromcamphensäure 57, 63, Destill. d. cis-Säure b. vermind. u. b. gew. Dr. 58, 65: Säure C₉H₁₄O₂ 66, Säure C₁₀H₁₄O₃ 59, 67.
- C₁₀H₁₆N₂** N-Methylmerochinen-nitril aus Isonitrosomethylchinoxin, Jodmethylat, Rabe-Milarch 382, 368.
- C₁₀H₁₇N** Dihydro-α-fenchonitril, aus α-Fenchonitril, Wallach 381, 75; aus Dihydro-α-fencholensäureamid 76.
— -β- —, (Fencholsäurenitril), Wallach 381, 79.

- C₁₀H₁₇Cl** Camphenhydrochlorid, Aschan 383, 1 ff.; α - u. β - — 7, drittes Isom. (?) 9, Messg. d. Umsetz.-Geschw. m. KOH 12; — aus Camphen (verschied. Urspr.): Darst. 16, 24, Verseif. mit Kalk 16, Bldg. aus Camphenhydrat 22, Verseif. m. alkohol. Kali 25; — aus Borneol: Darst., Verseif. 26 ff.; — aus Isoborneol: Darst., Spaltg. 30 ff.
- Pinenhydrochlorid, Verhalten geg. Alkali. Bldg. v. Camphenhydrat, Aschan 383, 12, 32, 37.
- C₁₀H₁₈O** Camphenhydrat, Aschan 383, 1 ff.; aus Camphen (-hydrochlorid verschied. Urspr.): Darst. 17, 24, Eig. 15, 18, Verh. geg. HNO₃ 19, Spltg. m. Eisessig 20, 25, m. Acetanhydr. 20, Einw. v. HCl 22, Verw. in Isoborneol 23; — aus d. Hydrochlorid d. Borneols 28; — aus Pinenhydrochlorid: Darst. 34, 37, Überf. in Camphen 35 u. in Isoborneol 36.
- Dihydropinolon (Acetyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentan), Konstit. u. Synthese, Wallach 384, 193 ff.; Darst. 200, Semicarb. 202, Abbau mit NaOBr usw. zu Isopropyleyclopentanon 197, 202, Synthese aus letzterem 199, 204, Red. 206.
- Sylveterpineol, Red. n. Paal, Wallach 381, 60.
- α - u. β -Terpineol, Red. n. Paal, Wallach 381, 55, 58.
- l-Tetrahydrocarvon, Wallach 381, 64; Oxim, Semicarb. 65.
- Tetrahydroeucarvon, Wallach 381, 67; Semicarb. 68.
- Thujamenthon, Wallach 381, 85; Oxim.
- C₁₀H₁₈O₂** Dihydro- α -fencholensäure, Wallach 381, 80.
- β - —, (Fencholsäure), Wallach 381, 79.
- i-Pinolhydrat, Red. n. Paal, Wallach 381, 61.
- C₁₀H₁₈O₃** Dihydrothujaketosäure (δ -Acetyl- β -isopropylvaleriansäure), Wallach 381, 83; Semicarb., Einw. v. NaOBr 83.
- C₁₀H₂₀O** Dihydropinolon, Wallach 384, 206; H₂O-Absp.
- Dihydrosylveterpineol (m-Menthanol), Wallach 381, 61; Phenylurethan.
- p-Menthanol (1), aus β -Terpineol, Wallach 381, 58; Phenylurethan, H₂O-Absp. 58.
- (8), aus α -Terpineol, Wallach 381, 55; Phenylurethan 56. —, aus Hexahydroacetyloluol, Wallach 381, 92; Phenylurethan 93.
- C₁₀H₂₀O₂** i-Dihydro-pinolhydrat, Wallach 381, 61; identisch (?) mit 2,8-Menthandiol 62.
- C₁₀H₂₂O** Tert. Alkohol aus Dihydrothujaketon, Wallach 381, 82; H₂O-Absp.
- C₁₀H₂₃N** Octyldimethylamin, v. Braun 382, 27; Pt-Salz, Pikrat

10 III

- C₁₀H₉O₇N** m-Nitro-p-carboäthoxybenzoesäure. Darst., Francis-Nierenstein 382, 198; Chlorid 199.
- C₁₀H₁₉ON** p-Dimethylaminoacetophenon, Darst., Staudinger-Kon 384, 110.
- C₁₀H₁₈O₂N** β -Phenyläthylglycin u. Chlorhydrat, Decker-Becker 382, 376.

- $C_{10}H_{15}O_2N$ Camphenilnitrit, aus Isocamphen u. HNO_3 , Lipp 382, 274, 296.
- $C_{10}H_{15}O_4Cl$ cis- α -Bromcamphensäure, Red., Aschan 383, 57, 63.
- $C_{10}H_{17}ON$ α -Fencholensäureamid, Red. n. Paal, Wallach 381, 76.
 β —, Darst., Red. n. Paal, Wallach 381, 78.
 Pulegensäureamid, Red. n. Paal, Wallach 381, 74.
- $C_{10}H_{19}ON$ Dihydro- α -fencholensäureamid, Wallach 381, 76; Bldg. v. Nitril 77, Säure 80.
 — β —, (Fencholsäureamid), Wallach 381, 78.
- $C_{10}H_{25}ON$ n-Heptyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 24; Jodid.

C₁₁-Gruppe.

- $C_{11}H_{14}$ Phenylamylen, v. Braun 382, 48.

11 II

- $C_{11}H_8O_8$ β -Naphtholkohlensäure, Verh. der Ester beim Erhitz., Einhorn-Rothlauf 382, 243 ff.; Methylest. 250, Chlorid 256, Diäthylaminoäthylest. 257.
- $C_{11}H_{14}O$ Pentenylphenyläther, v. Braun 382, 36.
- $C_{11}H_{14}O_3$ Thymolkohlensäure, Chlorid, Einhorn-Rothlauf 382, 255, Diäthylaminoäthylester (Citrat und Bromhydrat) u. Verh. dess. b. Erhitz. 255.
- $C_{11}H_{20}O_3$ Mentholkohlensäure, Chlorid, Einhorn-Rothlauf 382, 263, Diäthylaminoäthylester u. Verh. dess. b. Erhitz. 264.

11 III

- $C_{11}H_9O_4N$ p-Carboäthoxybenzoylcyanid, Francis-Nierenstein 382, 206.
- $C_{11}H_{13}O_4N$ Aminodimethoxyzimtsäure, Benzoat des inn. Anhydrids, Pschorr-Knöffler 382, 55; Überführ. in Dimethoxyphenylessigsäure 56.
- $C_{11}H_{17}ON$ γ -Phenoxypropyldimethylamin, Pikrat, v. Braun 382, 33.
- $C_{11}H_{19}ON$ β -Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 45.
- $C_{11}H_{27}ON$ n-Octyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz. v. Braun 382, 27; Jodid.

C₁₂-Gruppe.

- $C_{12}H_{18}$ 4^{1'}-Bicyclohexen, Wallach 381, 112; Bibromhydrat 113.
- $C_{12}H_{20}$ Cyclohexylhexen, Wallach 381, 104; Nitrosochlorid.
- $(C_{12}H_{20})_x$ Dimethylbutadienkautschuk, Harries 383, 188; normaler —: Darst., Bromid 210, Nitrosit, Diozonid u. Spaltg. 211; Natrium- —: Darst. 221, Ozonid, Nitrosit, Bromid 222.

12 II

- $C_{12}H_8S_2$ Thianthren, Fries-Vogt 381, 312 ff.; Darst. 320, $FeCl_3$ -Salz 321; Oxyd-Produkte: Sulfoxyde, Sulfone (s. d.) 321 ff.; Dichlorid, Bldg. u. Zersetzg. 315, 326, Konstit. 316, Cl-Substit.-Prodd. 327, 329.
- $C_{12}H_{10}S$ Diphenylsulfid, Chloride und Bromide des —s, Fries-Vogt 381, 337 ff.; Dichlorid 341, 4,4'-Dichlor-dichlorid 342, Dibromid 344.
- $C_{12}H_{12}O_{10}$ Dimere Formylglutaconsäure, Tetraäthylester: Bildg., Wislicenus-v. Wrangell 381, 367, 374, Konstit. 369, Zers. dch. Erhitz. 371, 377, Einw. v. Phenylisocyanat 378.
- $C_{12}H_{16}O$ Cyclohexenhexanon, Wallach 381, 95; Red. zum Alkohol 97, Konstit. 101, Red. n. Paal 102.
- $C_{12}H_{18}O_2$ Diketon(?) aus der Ketosäure $C_{12}H_{20}O_3$, Wallach 381, 108; Methylderiv. u. Semicarb. dess. 109.
- $C_{12}H_{18}O_3$ Unges. Ketosäure aus Cyclohexenhexanol, Wallach 381, 99; Ag-Salz, Semicarb., HCl-Add.-Prod. 100, Konstit. 101, Red. n. Paal 105.
- $C_{12}H_{20}O$ Cyclohexenhexanol, Wallach 381, 97; Phenylurethan, Oxyd. 98.
- Cyclohexylhexanon, Wallach 381, 102; Semicarb., Oxim, Benzalverb. 103, Red. 104, Oxyd. 105.
- $C_{12}H_{20}O_2$ Lacton aus d. Ketosäure $C_{12}H_{20}O_3$, Wallach 381, 110; Bildg. d. isom. Säure 111.
- $C_{12}H_{20}O_3$ Ges. Ketosäure aus Cyclohexylhexanon, Wallach 381, 105; Semicarb., Oxim, Methylester (innere Kond. dess. 107), Konstit. 106, Red. 110, Kalischmelze 111.
- $C_{12}H_{21}N$ Bicyclohexenhexylamin, Chlorhydr., Oxyd., Wallach 381, 100.
- $C_{12}H_{22}O$ Cyclohexylhexanol, Wallach 381, 104; Phenylurethan, H_2O -Absp.
- $C_{12}H_{22}O_2$ Cyclohexanonpinakon, H_2O -Absp., Wallach 381, 112.
- $C_{12}H_{22}O_3$ Glycerol aus Cyclohexenhexanol, Wallach 381, 98.
- $C_{12}H_{22}O_6$ β -Cyclohexanol-d-glucosid, Fischer-Helferich 383, 75; Tetraacetylverb. 74.

12 III

- $C_{12}H_6N_2Cl_2$ Dichlorphenazin, Bamberger-Ham 382, 93, 103.
- $C_{12}H_6N_2Br_2$ Dibromphenazin, Bamberger-Ham 382, 107, 110.
- $C_{12}H_6N_2J_2$ Dijodphenazin, Bamberger-Ham 382, 117.
- $C_{12}H_6Cl_2S_2$ 4,4'-Dichlorthianthren, Fries-Vogt 381, 329.
- $C_{12}H_7ClS_2$ 4-Monochlorthianthren, Fries-Vogt 381, 327.
- $C_{12}H_8OS_2$ Thianthrenmonosulfoxyd, Fries-Vogt 381, 321; Halochromie 314, 316, 322, Verh. geg. HCl-Eisessig, HBr, Cl 323.
- $C_{12}H_8O_2S_2$ Thianthrenmonosulfon, Fries-Vogt 381, 323; Halochromie 314, 324, Oxyd. 324.

$C_{12}H_8O_3S_2$	Thianthrensulfonsulfoxyd (Thianthrentrioxyd), Fries-Vogt 381, 325; Verh. geg. HBr, Oxyd. 326.
$C_{12}H_8O_4S_2$	Thianthrendisulfon, Spaltungsprodukte, Fries-Vogt 381, 318, 330ff.; Spaltg. mit KOH in C_2H_5OH 331, in CH_3OH 335.
$C_{12}H_8Cl_2S$	4,4'-Dichlordiphenylsulfid, Dichlorid, Fries-Vogt 381, 342, Sulfoxyd 343.
$C_{12}H_8Br_2S$	4,4'-Dibromdiphenylsulfid, Di- u. Tetrabromid, Fries-Vogt 381, 345, Sulfoxyd 346.
$C_{12}H_{11}N_2Cl$	p-Chlor-p'-aminodiphenylamin, Bamberger-Ham 382, 97.
$C_{12}H_{11}N_2Br$	p-Brom-p'-aminodiphenylamin, Bamberger-Ham 382, 112.
$C_{12}H_{15}ON$	Benzoylpiperidid, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 148.
$C_{12}H_{18}O_2N_4$	meri-Chinondiimoniumbase; Bromid: α - u. β -Modif., Spektr., Piccard 381, 353, Eig. 357, Darst. (β) 363; Nitrat 364.
$C_{12}H_{19}ON$	δ -Phenoxybutyldimethylamin, Pikrat, v. Braun 382, 35.
$C_{12}H_{21}ON$	γ -Phenylpropyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 46.
$C_{12}H_{21}O_2N$	γ -Phenoxypropyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 33; Jodid.

12 IV

$C_{12}H_6ON_3Cl_2$	Dichlorphenazin-N-oxyd, aus Chlornitrosobenzol, Bamberger-Ham 382, 85, 91, Red. 93, Bldg. aus Chloranilin usw. 94.
$C_{12}H_6ON_3Br_2$	Dibromphenazin-N-oxyd, aus Bromnitrosobenzol, Bamberger-Ham 382, 85, 107, Redukt. 107, Bldg. aus Bromanilin usw. 108.
$C_{12}H_6ON_3J_2$	Dijodphenazin-N-oxyd, aus Jodnitrosobenzol, Bamberger-Ham 382, 85, 116; Red. 117.
$C_{12}H_8O_2N_2Br_2$	Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin, aus Bromnitrosobenzol, Bamberger-Ham 382, 84, 113.
$C_{12}H_8O_2N_2J_2$	Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin, Bamberger-Ham 382, 84, 119.
$C_{12}H_9O_2N_2Cl$	p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin, Bamberger-Ham 382, 83, 96; Red. 97.
$C_{12}H_9O_2N_2Br$	p-Brom-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin, Bamberger-Ham 382, 84, 110; Red. 112.
$C_{12}H_9O_2N_2J$	p-Jod-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin, Bamberger-Ham 382, 84, 118; Red. 119.

 C_{13} -Gruppe.

$C_{13}H_8O$	Fluorenon, Hydrazone u. Oxyd. dess., Wieland-Roseeu 381, 231, Darst., Verh. u. Red. d. Ketazins 232.
$C_{13}H_8O_2$	Xanthon, $SnCl_4$ -Verb., Pfeiffer 383, 144.
$C_{13}H_{10}O$	Benzophenon, Verh. d. Ketazins, Wieland-Roseeu 381, 230. Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 144.

- $C_{13}H_{18}N$ 2,6-Dimethyl-4-phenylpyridin (Phenyllutidin), aus Dimethylphenylpyroxoniumsalz, Baeyer-Piccard 384, 211, 218; Toluyl-perchlorat-Verb. 212, 219.
- $C_{13}H_{14}O_2$ 2,6-Dimethyl-4-phenylpyranol, „Pyroxonium“-perchlorat, Baeyer-Piccard 384, 211, 216, Pikrat 217, Einw. v. NH_3 u. v. Toluidin auf d. Perchlorat 218, 219, Aufspalt. 212, 221.
- $C_{13}H_{14}O_8$ 4-Phenylheptandi-2,6-on, Baeyer-Piccard 384, 221; Red. 223.
- $C_{13}H_{16}O_2$ Dicarboäthoxyprotocatechusäure, Francis-Nierenstein 382, 202; Chlorid.
- $C_{13}H_{18}O_6$ β -Benzyl-d-glucosid, Fischer-Helferich 383, 72; Tetraacetylverb. 71.
- $C_{13}H_{21}N$ ϵ -Phenylamyl dimethylamin, v. Braun 382, 48.

13 III

- $C_{13}H_{12}O_8S_2$ 2-Mercaptan-2'-methoxydiphenylsulfon, Fries-Vogt 381, 336; Methyläther.
- $C_{13}H_{12}O_8S_2$ 2-Sulfinsäure-2'-methoxydiphenylsulfon, und Umwandlungsprodd., Fries-Vogt 381, 335ff.; Darst., Red. 336.
- $C_{13}H_{12}O_6S_2$ 2-Sulfosäure-2'-methoxydiphenylsulfon, Fries-Vogt 381, 337; Chlorid, Anilid.
- $C_{13}H_{19}O_5N$ Diäthylaminoäthylsalicylsäure, Äthylester, Einhorn-Rothlauf 382, 259.
- $C_{13}H_{21}ON$ Diäthylaminoäthyl-p-oxybenzoesäure, Einhorn-Rothlauf 382, 261.
- $C_{13}H_{21}ON$ Dimethylaminomethylencampher, Staudinger-Kon 384, 131.
- $C_{13}H_{21}O_2N$ ϵ -Phenoxyamyl dimethylamin, Pikrat, v. Braun 382, 36.
- $C_{13}H_{21}O_2N$ Diäthylaminoäthylguajacol, Einhorn-Rothlauf 382, 254.
- $C_{13}H_{23}O_3N$ δ -Phenoxybutyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitzen, v. Braun 382, 34; Jodid.

 C_{14} -Gruppe.

- $C_{14}H_{22}$ 3,3'-Dimethylbicyclohexen, Wallach 381, 113.

14 II

- $C_{14}H_8O_2$ Phenanthrenchinon, Reakt. m. Aldehyden im Sonnenlicht, Klinger 382, 212ff.
- $C_{14}H_8O_4$ Chinizarin, Diphenyläther, Ullmann-Billig 381, 16.
- $C_{14}H_{10}O$ Diphenylketen, Reaktion m. Carbonyl-Körpern, Staudinger-Kon 384, 38ff.; Apparat 80, Einwirk. v. — auf: aliph. Carbonylverb. 82, Benzaldehyd u. Deriv. 89, Benzophenon u. D. 94, Acetophenon u. D. 108, Säurederiv. 113, Dibenzalacetone u. D. 120, Benzal-

- acetophenon u. D. 122, sonstige ungesätt. Ketone 124, Pyron u. D. 129, Campher u. D. 131, sonstige Carbonylverb. 133.
- (C₁₄H₁₀O)_x Polymere Diphenylketene, Staudinger-Kon 384, 84, 110.
- C₁₄H₁₀O₂ Phenanthrenhydrochinon, Bldg. v. Monoacylderivv. aus Phenanthrenchinon u. Aldehyden im Sonnenlicht, Klinger 382, 212 ff.; Salicylat: Darst. 213, Diacetat u. Dibenzoat 214, 215, Nitrierg. 216; Cinnamat: Darst., Acetat u. Benzoat 217, 218; Anisat: Darst., Acetat, Benzoat 219; Furfurylester 220.
- C₁₄H₁₀O₇ Digentisin säure, Fischer-Freudenberg 384, 230; Dicarbomethoxyderiv. 238.
Diprotocatechusäure, Fischer-Freudenberg 384, 238.
Di-β-resorcylsäure, Fischer-Freudenberg 384, 233; Dicarbomethoxyderiv. 231.
- C₁₄H₁₀O₉ Digallussäure, Fischer-Freudenberg 384, 242, Dicarbomethoxyderiv. 240; (s. a. C₂₄H₂₀O₁₄).
- C₁₄H₁₂O₂ o-Methoxybenzophenon, Darst., Staudinger-Kon 384, 99.
m —, Darst., Staudinger-Kon 384, 100.
- C₁₄H₁₂N₂ Dimethylphenazin, Bamberger-Ham 382, 89, 126.

14 III

- C₁₄H₆O₂Cl₂ 1,2-Dichloranthrachinon, Ullmann-Billig 381, 26; verschieden v. dem „1,2- — v. Hammerschlag“ 12.
1,4- —, Ullmann-Billig 381, 15; Kond. m. Phenolat u. mit Aminen 16 ff.
2,3- —, Ullmann-Billig 381, 27; identisch mit dem „1,2- — v. Kircher“ 12.
- C₁₄H₇O₂Cl α-Chloranthrachinon, Darst., Kond., Ullmann-Ochsner 381, 2.
- C₁₄H₈O₃Cl₂ 3,4- od. 5,6(?)-Dichlorbenzoylbenzoesäure, Ullmann-Billig 381, 26; Bldg. v. Anthrachinon 26.
3,6- —, Ullmann-Billig 381, 14; Bldg. v. Anthrachinon 15.
4,5- —, Ullmann-Billig 381, 27; Bldg. v. Anthrachinon 27.
- C₁₄H₉O₆N m-Nitrobenzoyl-m-oxybenzoesäure, Darst., Francis-Nierenstein 382, 196; Aufspalt. m. C₆H₅COCl u. KCN 197.
m- — p- — Darst., Aufspalt., Francis-Nierenstein 382, 197.
- C₁₄H₁₀O₂N₂ 1,4-Diaminoanthrachinon, Ullmann-Billig 381, 18; Di-p-toluolsulfo-Verb. 17.
- C₁₄H₁₁ON₂ Dimethylphenazin-N-oxyd, aus Nitrosotoluol, Bamberger-Ham 382, 89, 125; Red. 126.
- C₁₄H₁₃ON o-Monomethylaminobenzophenon, Darst., Staudinger-Kon 384, 104.
p- —, Benzoat, Staudinger-Kon 384, 107.

- $C_{14}H_{19}O_2N_3$ 3, 4-Dimethyl-4'-nitroazobenzol, Bamberger-Blangey 384, 318.
- $C_{14}H_{15}O_7N$ Dicarboäthoxybenzoylcyanid, Darst., Verseif., Francis-Nierenstein 382, 204.
- $C_{14}H_{14}O_3S_2$ 2-Mercaptan-2'-äthoxydiphenylsulfon, Fries-Vogt 381, 331; Methyläther 332.
- $C_{14}H_{14}O_5S_2$ 2-Sulfinsäure-2'-äthoxydiphenylsulfon, Fries-Vogt 381, 330 ff.; Darst. u. Red. 331, Einw. v. Eisessig-HBr, v. Cl 333.
- $C_{14}H_{14}O_6S_2$ 2-Sulfosäure-2'-äthoxydiphenylsulfon, Fries-Vogt 381, 334; Chlorid 333, Bromid (Br-Substit.-Prod. u. Perbromid dess.) 334, Anilid 335.
- $C_{14}H_{14}N_2S$ Phenyltolylisothioharnstoff, Arndt 384, 346; Salze, Benzoat 347, Methylderiv. 348.
- $C_{14}N_{17}ON$ Cinnamoylpiperidid, Darst. u. $SnCl_4$ -Verb., Pfeiffer 383, 149.
- $C_{14}H_{21}O_2N_4$ meri-Monomethylechinondiimoniumbase; Bromid: α - und β -Modif., Spektr., Piccard 381, 353, Eig. 358, Darst. (β) 365.
- $C_{14}H_{25}ON$ ϵ -Phenylamyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall beim Erhitze., v. Braun 382, 47.
- $C_{14}H_{25}O_2N$ ϵ -Phenoxyamyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitze., v. Braun 382, 35; Jodid.

14 IV

- $C_{14}H_9O_6N_2Br_4$ Tetrabromdinitro-p-dioxydibenzyl, Zincke-Frohneberg-Kempf 381, 49.

 C_{15} -Gruppe.

- $C_{15}H_{19}O$ Benzalacetophenon, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 145.

15 III

- $C_{15}H_{15}ON$ o-Dimethylaminobenzophenon, Darst.-Verss., Staudinger-Kon 384, 102.
m—, Darst., Staudinger-Kon 384, 105.
p—, Einw. v. Benzoylchlorid (Benzoylmonoamino-), Staudinger-Kon 384, 107.
- $C_{15}H_{16}N_2S$ Phenylmethyltolylisothioharnstoff, Arndt 384, 348.

 C_{16} -Gruppe.

- $C_{16}H_{14}O_2$ Benzalmethoxyacetophenon, Staudinger-Kon 384, 123.
- $C_{16}H_{18}O_4$ p-Dixylochinol, Monomethyläther u. Derivate (Acetat, p-Nitrophenylhydraz., Semicarbaz.) dess., Bamberger-Blangey 384, 282, 295 ff.
- $C_{16}H_{28}O_6$ β -Geraniol-d-glucosid, Fischer-Helferich 383, 77; Tetraacetylverb. 76.

16 III

- $C_{16}H_{21}ON$ Diäthylaminoäthyl- β -naphthol, Einhorn-Rothlauf 382, 257.

- $C_{16}H_{26}O_2N_4$ meri-Dimethylchinondiimoniumbase; Bromid (Rot von Wurster): α - u. β -Modif., Spektr., Piccard 381, 353, 360.
- $C_{16}H_{27}ON$ Diäthylaminoäthylthymol u. Citrat, Einhorn-Rothlauf 382, 256.

16 IV

- $C_{16}H_{10}O_2Br_4S_2$ Tetrabromdisulfmethyl-stilbenchinon, Zincke-Frohneberg-Kempff 381, 31, 42, Einw. von Essigs.-anhydr. 44, CH_3OH , Red. 45, Add. v. HBr 47; isomeres (?) Stilbenchinon 50.
- $C_{16}H_{12}O_2Br_4S_2$ — p-dioxystilben, Zincke-Frohneberg-Kempff 381, 45; Diacetylverb. 46, Oxyd. 47.
- $C_{16}H_{12}O_2Br_4S_2$ — p-dioxydibenzyl-pseudodibromid, Zincke-Frohneberg-Kempff 381, 47, Isomeres (?) 50.
- $C_{16}H_{14}O_2Br_4S_2$ — p-dioxydibenzyl, Zincke-Frohneberg-Kempff 381, 47; Diacetat 48, Einw. v. HNO_3 , Perbromid u. Umwandl. dess. 49.
- $C_{16}H_{14}O_4Br_4S_2$ — p-dioxyhydrobenzoin, -Dimethyläther u. dessen Diacetylverb., Zincke-Frohneberg-Kempff 381, 45, -Tetra-acetylverb. 44.

 C_{17} -Gruppe.

- $C_{17}H_{14}O$ Cinnamylidenacetophenon, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 147.
Dibenzalaceton, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 145.
- $C_{17}H_{14}O_7$ p-Carboäthoxybenzoyl-m-oxybenzoesäure, Francis-Nierenstein 382, 210.
- $C_{17}H_{21}N_3$ Auraminbase; Chlorhydrat, „Auramin“: Konstit., Semper 381, 234 ff., 240, Spektrum 240; Darst., Salze, Metallsalzverbb. d. Base 247 ff.; Verh. d. Auramins geg. Alkali, Leitf. 240, 251; Löslichkeit (Basizität) d. Base 243, 244, 252; Acetylauramin: Darst. 253, Salze 254 (Konstit. u. Spektr. 238, 240), Jodmethylat usw. 256, Anwend. als Indic. 257; Benzoylauramin-Chlorhydrat 258, Benzolsulfonauramin und Salze 259, Nitrophenylauramine u. Salze 260 ff.

17 III

- $C_{17}H_{13}O_5N$ p-Carboäthoxybenzoyl-p-nitrosalicylsäure, Darst., Aufspalt. m. C_6H_5COCl u. KCN , Francis-Nierenstein 382, 205.
m-Nitro-p-carboäthoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure, Darst., Aufspalt. m. C_6H_5COCl u. KCN , Francis-Nierenstein 382, 200.
- $C_{17}H_{16}O_3N_2$ 2-Nitrosoapomorphin, Wieland-Kappelmeier 382, 327.
- $C_{17}H_{17}ON$ Benzaldimethylaminoacetophenon, Staudinger-Kon 384, 124.
- $C_{17}H_{17}O_{10}N$ Tricarboäthoxygalloyleyanid, Francis-Nierenstein 382, 208.

- $C_{17}H_{18}O_2N_2$ 2-Aminoapomorphin, Wieland-Kappelmeier 382, 328.
- $C_{17}H_{18}O_4N_2$ 2-Nitrosomorphin, Wieland-Kappelmeier 382, 315; Na-, Ag-Salz, Chlorhydr. 317, Polymorphie 318, Red. 319, Überf. in Nitrosoapomorphin 327.
- $C_{17}H_{18}O_6N_2$ Morphinchinitrol u. Nitrat, Wieland-Kappelmeier 382, 311, 329; Aufspaltg. z. Morphinsäure 332.
- $C_{17}H_{19}O_3N$ Morphin, Wieland-Kappelmeier 382, 306 ff.; Konst., Ort d. Seitenkette 313, Nitrosomorphin u. Derivate (Amino-) 315 ff., Nachweis des —s 319, Kuppelg. m. Diazobenzol (Benzolazomorphin) 324, Chinitrol und Aufspaltg. z. Morphinsäure 311, 329, Chloromorphid 336, Diäthylaminomorphid 337, Mono- u. Dichloracetyl- u. Benzolsulfo-morphin 338.
- Piperin, Halochromie des —, Pfeiffer 383, 106 ff.; Verb. m. $SnCl_4$, $SnBr_4$, H_2SnCl_6 149 ff., mono- u. bis-Hydrochlorid u. Hydrobromid 152, 153.
- $C_{17}H_{19}O_6N$ Morphinsäure u. Salze, Wieland-Kappelmeier 382, 312, 332, Oxim 335.
- $C_{17}H_{20}ON_2$ Michlers Keton, — Hydrazon: Darst., Benzalverb., Oxyd., Wieland-Roseeu 381, 232; Ketazin: Darst., Verh. 233. — Halochromie, $SnCl_4$ -Verb., Semper 381, 246, 264.
- $C_{17}H_{20}O_3N_2$ 2-Aminomorphin, Wieland-Kappelmeier 382, 319; Polymorph. 321, Diazotierg. (Diazoanhydrid) u. Überf. in Oxymorph. u. i. Morphin 321, Bldg. v. Aminoapomorphin 328.

 17 IV

- $C_{17}H_{18}O_2NCl$ Chloromorphid, Darst., Einw. v. Diäthylamin, Wieland-Kappelmeier 382, 336.

 C_{18} -Gruppe.

- $C_{18}H_{12}$ Chrysen, Synthese des —, Beschke 384, 143 ff., 151; Darst. 169, 172.

 18 II

- $C_{18}H_{10}O_2$ 2,8- od. amphi-Chrysenchinon, Beschke 384, 173 ff.; Darst. 182, Bisulfitverb. 183, Einw. v. Alkali + O 175, 183, Einw. v. Anilin od. Äthylanilin + O 175, 178, 188.
- $C_{18}H_{10}O_3$ 8-Oxy-1,2-chrysenchinon, Bldg. u. Konstit., Beschke 384, 175, Darst. u. Na-Salz 183, Monoacetat, Monoäthyläther 185, Monobenzoat, Phenazin 186, Bldg., Darst. u. Acetat des Monoanils 175, 189, Red. 190.
- $C_{18}H_{12}O_2$ 2,8-Dioxychrysen, Synthese, Beschke 384, 151, Darst. u. Diacetat 169, Diäthyläther, Dibenzoat 171, Red. 172, Oxyd. zum Chrysenchinon 174, 182, zum Oxychrysenchinon 183.
- $C_{18}H_{12}O_3$ 1,2,8-Trioxychrysen, Beschke 384, 184; Triacetat 190, Triäthyläther 191.

- C₁₈H₁₄O** γ -Benzhydrylidenpentamethylenoxyd, Darst., bas. Eigensch., Staudinger-Kon 384, 129.
- C₁₈H₁₄O₄** 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure, Beschke 384, 146, 159; Ester u. Salze 160, Einw. v. Br 161, v. alkoh. NaOH 148, 162, Red. 166.
 β, β -Diphenylmukonsäure, Salze, Beschke 384, 148, 162, Monoäthylester u. Ag-Salz 163, Diäthylester u. Einw. v. Br 164, Einw. v. J auf d. Na-Salz 165, Red. 166.
- C₁₈H₁₄O₈** 5-Benzoyl-3,4-diacetyl-gallussäure, Francis-Nierenstein 382, 207.
- C₁₈H₁₆O₄** α, α' -Dihydro- β, β' -diphenylmukonsäure, Beschke 384, 166; Ag-Salz, Äthylester 167, Chrysen-Synthese 151, 169; isomere Säure, Ag-Salz, Äthylester 149, 168.
- C₁₈H₁₆O₅** 2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigsäure u. Äthylester, Beschke 384, 157; H₂O-Absp. 159.
- C₁₈H₁₆O₆** 3,4,4'-Trimethoxy-2,2'-oxidostilben- α' -carbonsäure, Pschorr-Knöffler 382, 54, 59; Methylester.
 3,4,6-Trimethoxy-8-oxypheanthren-9-carbonsäure, Lacton, Pschorr-Knöffler 382, 60; Methylierung 91.
- C₁₈H₁₈O₄** 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren, Synthese, Identität m. d. Abbauprod. d. Morphothebains, Pschorr-Knöffler 382, 52, 59; Pikrat.
- C₁₈H₁₈O₆** β, β' -Diphenyl- β, β' -dioxyadipinsäure, Beschke 384, 143 ff.; Darst. d. meso- u. d. rac.-Diäthylesters 152, rac.-Dilacton 154; Derivate u. Umwandl. d. meso- — (s. a. 145 ff.): Diacetylverb. 154, Salze 155, Zersetz. d. Ag-Salzes 156, freie Säure u. Lactonester 157, Lactonsäure 158, Bldg. d. -Crotonlactonessigsäure aus d. Di-ester 159.
- C₁₈H₃₉N** Cetyldimethylamin, v. Braun 382, 31; Pt-Salz, Pikrat.

 18 III

- C₁₈H₁₅O₄Br** 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-bromessigsäure, Äthylester, Beschke 384, 164.
- C₁₈H₁₅O₄J** 2,3- — 3-jodessigsäure, Beschke 384, 165; Red. 166.
- C₁₈H₁₃O₁₂N** Dicarbomethoxy- β -resorcyloxy-p-oxy-m-nitrobenzoesäure, Francis-Nierenstein 382, 210.
- C₁₈H₁₉O₃N** Morphothebain, Konstitution, Pschorr-Knöffler 382, 50 ff.
- C₁₈H₂₁O₄N** 2-Oxykodein, Wieland-Kappelmeier 382, 326.
- C₁₈H₂₃O₃N₂** 2-Aminokodein, Wieland-Kappelmeier 382, 326; Diazotierg.

C₁₉-Gruppe.

- C₁₉H₁₅** Triphenylmethyl, Analogie m. Diphenylstickstoff, Wieland 381, 201, Add. an Tetraphenylhydrazin u. Rückbldg. 204, 214, 215. Anwendung des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes auf das —, Piccard 381, 349 ff.

19II

- $C_{19}H_{15}Cl$ Triphenylchlormethan, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 155.
 $C_{19}H_{18}O_6$ 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure, Pschorr-Knöffler 382, 58, CO_2 -Absp. 59, Methyl-ester 61.

19 III

- $C_{19}H_{19}O_3N$ (α)-2,4-Dimethoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure, Darst., Red., Pschorr-Knöffler 382, 57.
 $C_{19}H_{21}O_6N$ (α)-2,4-Dimethoxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure, Pschorr-Knöffler 382, 57; Überführ. in d. Phenanthrenderiv. 58.
 $C_{19}H_{49}ON$ Cetyltrimethylammoniumhydroxyd, Zerfall b. Erhitz., v. Braun 382, 29; Jodid.

 C_{20} -Gruppe.

- $C_{20}H_{16}$ Triphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 89.

20 II

- $C_{20}H_{30}O_2$ Dicarvelon, Red. n. Paal, Wallach 381, 68.
 $C_{20}H_{34}O_2$ Tetrahydrodicarvelon, Wallach 381, 68.

20 III

- $C_{20}H_{13}O_3N$ m- u. p-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäuren, Pauly-v. Buttlar 383, 278.
 $C_{20}H_{13}O_4N$ m-p-Dioxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure, Pauly-v. Buttlar 383, 278.
 $C_{20}H_{17}O_{12}N$ Dicarboäthoxyprotocatechuyl-o-nitrosalicylsäure, Darst., Aufspalt. m. C_6H_5COCl u. KCN , Francis-Nierenstein 382, 202.
 $C_{20}H_{18}N_2S$ a,b-Diphenyltolylisothioharnstoff, Arndt 384, 348.
 $C_{20}H_{23}O_3N_3$ Isonitrosochinotoxin, Spaltg. m. PCl_5 , Rabe-Milarch 382, 365, 367.
 $C_{20}H_{34}O_2N_4$ Asym. meri-Diäthylchinondiimoniumbase, Bromid, Piccard 381, 365.
meri-Tetramethylchinondiimoniumbase; Bromid: α -Modif., Spektr., Piccard 381, 353, Eig. 361, Ausfärbg. 363.

 C_{21} -Gruppe.

- $C_{21}H_{15}N$ Triphenylacrylsäurenitril, Staudinger-Kon 384, 116.
 $C_{21}H_{18}O$ Dicinnamylidenaceton, Verb. m. $SnCl_4$, Pfeiffer 383, 148.
p-Methoxytriphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 91.

21 III

- $C_{21}H_{11}O_3N$ Anthrachinon-2,1-acridon, Ullmann-Ochsner 381, 6; BromiERG. 8.

- $C_{21}H_{12}O_8N_2$ 4-Aminoanthrachinon-2,1-acridon, Ullmann-Billig 381, 24; p-Toluolsulfo-Verb. 23.
- $C_{21}H_{13}O_4N$ Anthrachinon-1-anilido-o-carbonsäure, Ullmann-Ochsner 381, 4; Bldg. v. Acridon 6.
- $C_{21}H_{15}O_4N$ o-Oxy-m- (u. m- — p-) methoxyphenyl- β -naphthochinonsäure, Pauly v. Buttlar 383, 278.
- $C_{21}H_{25}O_3N_3$ Isonitrosomethylchinotoxin, Spaltg. m. PCl_5 , Rabe-Milarch 382, 368.
- $C_{21}H_{28}O_2N_2$ Diäthylaminomorphid, Wieland-Kappelmeier 382, 337.

21 IV

- $C_{21}H_{10}O_3NCl$ 4-Chloranthrachinon-2,1-acridon, Ullmann-Billig 381, 22, Kond. mit Aminen 23, 25.
- $C_{21}H_{10}O_3NBr$ Anthrachinonbromacridon, Ullmann-Ochsner 381, 8.
- $C_{21}H_{13}O_4NCl$ 4-Chlor-1-anilido-o-carbonsäure-anthrachinon, Ullmann-Billig 381, 20; Bldg. v. Acridon 22.

 C_{22} -Gruppe.

- $C_{22}H_{21}N$ p-Dimethylaminotriphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 93.
- $C_{22}H_{22}S_2$ Orthothioameisensäuretolylester, Arndt 384, 338.
- $C_{22}H_{44}O_6$ β -Cetyl-d-glucosid, Fischer-Helferich 383, 70, 80; Tetraacetylverb. 79.

 C_{23} -Gruppe.

- $C_{23}H_{23}O_6N_6$ 2,4,6-Trinitrophenylauramin, Semper 381, 262.
- $C_{23}H_{23}O_3N_8$ Benzolazomorphin, Wieland-Kappelmeier 382, 324.
- $C_{23}H_{23}O_4N_6$ 2,4-Dinitrophenylauramin, Semper 381, 261.
- $C_{23}H_{23}O_6N$ Cotarnylidenhydrocotarnin, Freund-Kupfer 384, 11, 32; Oxyd., Einw. v. CH_3J 11, 33.
- $C_{23}H_{24}O_2N_4$ 4-Nitrophenylauramin, Semper 381, 260.

 C_{24} -Gruppe.

- $C_{24}H_{18}$ Benzhydrylidenbenzocycloheptadien, Staudinger-Kon 384, 127.

24 II

- $C_{24}H_{18}N_2$ Diphenyldihydrophenazin (Phenoperazin), aus Tetraphenylhydrazin, Wieland 381, 202, 206; Perazonium-Bromid 208, saures Sulfat (Diphenylamin-Schwefelsäure-Reaktion) 210.
- $C_{24}H_{19}N$ p-Dibiphenylamin, Darst., Wieland-Süsser 381, 221, Nitrosamin, Oxyd. 222.
- $C_{24}H_{20}O_{14}$ Pentaacetylgalloylgallussäure, Aufspalt. m. C_6H_5COCl u. KCN , Francis-Nierenstein 382, 207.
- $C_{24}H_{20}N_2$ o-Anilinotriphenylamin aus Tetraphenylhydrazin, Wieland 381, 203, 208; Oxyd. zum Perazoniumbromid 209.

Tetraphenylhydrazin, Vergleich mit Hexaphenyläthan, Wieland 381, 200 ff.; Dissoziation in Diphenylstickstoff 201, Veränd. in siedend. Toluol 202, 206, Einw. v. NO 203, 211, v. Triphenylmethyl 204, 214, v. Kathodenstrahlen 205, 216.

 24 III

- $C_{24}H_{14}ON_2$ o-Oxychrysophenazin, Beschke 384, 187, Benzoat, Acetat, Äthyläther.
- $C_{24}H_{17}NBr_2$ Dibromdibiphenylamin, Wieland-Süsser 381, 228.
- $C_{24}H_{18}NCl$ Chlordibiphenylamin, Wieland-Süsser 381, 218, 227.
- $C_{24}H_{25}O_6N$ Cotarnyliden-des-N-methylhydrocotarnin, Freund-Kupfer 384, 14, 30, 38.
- $C_{24}H_{27}O_7N$ Cotarnyl - des - N - methyloxycotarnin u. Jodmethylat, Freund-Kupfer 384, 12, 34.
- $C_{24}H_{28}O_6N_2$ Bihydrocotarnin (früher Dihydrocot.), Isomere — e, Freund-Kupfer 384, 1 ff.; Konstit. 2, Iso — 4, Stereochemie d. beiden Isomeren 15, Darst. u. Trenng. der Isom. 18, 19, 20, Salze 21, Oxyd. 23, Spaltungsverss., Bitartrate 23; Bihydrocot.: Monojodmethylat 25, Methylhydroxyd u. Aufspaltg. 8, 26, Jodmethylat d. Methylhydroxyds 27, Dijodmethylat u. Aufspaltg. 13, 28; Isobihydrocot.: Monojodmethylat 25, Aufspaltg. dess. 8, 35.

 24 IV

- $C_{24}H_{29}O_6NJ$ Cotarnyliden-des-N-methyljodhydrocotarnin, Freund-Kupfer 384, 12, 33; Einw. v. Alkohol 34.

 C_{25} -Gruppe.

- $C_{25}H_{30}O_6N_2$ Des-N-methyl-bihydrocotarnin, Freund - Kupfer 384, 9, 26; Jodhydrat 27, Dibromid 30, Oxyd. 31, Jodmethylat und Aufspaltg. 32.
- - N - — isobihydrocotarnin, Freund-Kupfer 384, 9, 35; Jodhydrat, Jodmethylat u. Aufspaltg. dess. 13, 36.

 C_{26} -Gruppe.

- $C_{26}H_{18}$ Diphenyldiphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 133.
- $C_{26}H_{22}$ Benzhydrylidendimethylbenzocycloheptadien, Staudinger-Kon 384, 128.

 26 III

- $C_{26}H_{18}O_2N_2$ 1,4-Dianilidoanthrachinon, Ullmann-Billig 381, 19.
- $C_{26}H_{32}O_6N_2$ Di-des-N-methyl-bihydrocotarnin, Freund-Kupfer 384, 13, 28; Salze, Jodmethylat u. Aufspaltg. 14, 29, 30.
- — - N - — isobihydrocotarnin, Freund-Kupfer 384, 13, 37; Jodmethylat u. Aufspaltg. 14, 37.

C₂₇-Gruppe.

C₂₇H₂₂ Methyltetraphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 96.

27 III

C₂₇H₃₁O₂N₃ β -Phenyläthylaminomalonyldiphenyläthylamid, aus Phenyläthylformamid, Decker-Becker 382, 369, 372; Salze 373, Hydrol. 370, 375.

C₂₇H₄₄O₂N₆ meri-Trimethylechinondiimoniumbase (drittelchinoid); Ferrieyanid: α - (u. β -) Modif., Spektr., Piccard 381, 353, Eig. 360, Ausfärbg. 363, Darst. 365.

C₂₈-Gruppe.

C₂₈H₂₄ 1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutan, Staudinger-Kon 384, 85.

28 II

C₂₈H₂₄O₂ p,p-Dimethoxytetraphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 101.

C₂₈H₂₅N p-Dimethylaminotetraphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 106.

C₂₈H₂₈N₂ Tetratolyhydrazin, Einw. v. NO, Wieland 381, 211, Einw. v. Triphenylmethyl 215, v. Kathod.-strahl. 216.

28 III

C₂₈H₁₄O₄N₂ Anthrachinon-2,1-6,5-diacridon, Ullmann-Ochsner 381, 10.

C₂₈H₁₅O₃N₂ 4-p-Toluidioanthrachinon-2,1-acridon, Ullmann-Billig 381, 25.

C₂₈H₁₈O₆N₂ Anthrachinon-1,5-dianilido-o,o-dicarbonsäure, Ullmann-Ochsner 381, 9; Bldg. v. Diacridon 10.

C₂₈H₂₆O₆S₄ 2-Disulfid-2'-äthoxydiphenylsulfon, Fries-Vogt 381, 332.

C₂₉-Gruppe.

C₂₉H₂₈S₄ Orthothiokohlensäuretolylester, Arndt 384, 337; Red. 340, Perbromid 341, Tetrabromid 342, Disulfoxyd 343.

C₃₀-Gruppe.

C₃₀H₃₀N₂ Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen, Staudinger-Kon 384, 108.

C₃₁-Gruppe.

C₃₁H₂₅N Triphenylmethyl-diphenylamin, Wieland 381, 204, 214; Spaltg., Dissoziation 215.

C₃₃-Gruppe.

C₃₃H₂₉N Triphenylmethyl-ditolylamin, Wieland 381, 215.

C₃₄-Gruppe.

C₃₄H₃₄N₂ γ - Diphenylmethylen- α , ϵ -tetramethyldiaminodiphenylpentadien, Staudinger-Kon 384, 121.

34 III

C₃₄H₂₇O₅Br β -Benzobrom-d-glucose, s. C₆H₁₁O₅Br.

34 V

C₃₄H₃₂O₄N₄ClFe Hämin, Willstätter-Utzinger 382, 140.

C₃₅-Gruppe.

C₃₅H₁₈O₅N₂ 4 - α - Aminoanthrachinonyl - anthrachinon - 2,1-acridon, Ullmann-Billig 381, 25.

C₃₆-Gruppe.

C₃₆H₂₆ Benzhydrylidendiphenylbenzocycloheptadien, Staudinger-Kon 384, 128.

C₄₂-Gruppe.

C₄₂H₃₂O₆N₂ 1,4-Di- α -aminoanthrachinonyl-anthrachinon, Ullmann-Billig 381, 19.

C₄₈-Gruppe.

C₄₈H₃₄N₂ Biphenoperazin, Wieland-Süsser 381, 219, 224, 226.
C₄₈H₃₆N₂ o-Biphenylaminotribiphenylamin, Wieland-Süsser 381, 227.

Tetra-biphenylhydrazin, Darst., Wieland-Süsser 381, 222, Nachweis, Veränd. b. Kochen 223, Chlorhydrat, Spaltg. m. HCl 218, 224, Einw. v. Br 228.

48 III

C₄₈H₃₂N₂Cl₂ Dichlorbiphenoperazin, Wieland-Süsser 381, 218, 226; Red., Chlorhydrat 219, 226.



Autorenregister.

A.

- Arndt (F.), Über aromatische Isothioharnstoffe u. ihre Umwandlung in aromatische Orthothio-kohlensäureester 384, 322.
- Aschan (Ossian), Über die Konstitution des Camphens: II. Über das Camphenhydrochlorid und das Camphenhydrat 383, 1. III. Über die Einheitlichkeit der Camphene verschiedenen Ursprungs 383, 39. IV. Über die stereomeren Camphensäuren 383, 52.
- Auwers (K.), Untersuchungen über Oxyazokörper und Keto-hydrzone. [4.—6. Mitteilung.] 381, 265.

B.

- Baeyer (Adolf) und Piccard (Jean), Untersuchungen über das Dimethylpyron. [Erste Abhandlung.] 384, 208.
- Bamberger (Eug.) u. Ham (W.), Über das Verhalten einiger parasubstituierter Nitrosobenzole gegen konz. Schwefelsäure 382, 82 u. 378.
- und Blangey (Louis), Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylo- und Toluchinon. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Chinone und Chinole.) 384, 272.
- Becker (Paul) u. Decker (Herman) vgl. b. Decker u. Becker.

- Benrath (Alfred), Über photochemische Reaktionen in wäßrigen Lösungen 382, 222.
- Beschke (Erich), Über eine Synthese des Chrysens 384, 143.
- Über das 2,8- oder amphichrysenchinon 384, 173.
- Billig (Gerhard) und Ullmann (Fritz) vgl. b. Ullmann u. Billig
- Blangey (Louis) u. Bamberger (Eug.) vgl. b. Bamberger u. Blangey.
- v. Braun (J.), Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde. [I. Abhandlung.] 382, 1.
- Brunel (R. F.), Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerung zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid, und zur Kenntnis der dabei ins Spiel kommenden katalytischen Wirkungen 384, 245.
- v. Buttler (Richard) und Pauly (H.) vgl. b. Pauly u. v. Buttler.

D.

- Decker (Herman) und Becker (Paul), Kondensation eines substituierten Formamids zu einem Derivat des Aminomalonyldiamids 382, 369.

E.

- Einhorn (Alfred) und Rothlauf (Leo), Über das Verhalten gemischter Kohlensäureester beim Erhitzen 382, 237.

F.

Fischer (Emil), Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang 381, 123.

— und Helferich (Burekhardt), Über neue synthetische Glucose 383, 68.

— und Scheibler (Hellmuth), Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung VI. Verwandlungen der β -Aminobuttersäure 383, 337.

— und Groh (Reinhart), Darstellung einiger Aminosäuren aus den Phenylhydrazonen der Ketosäuren mit Aluminiumamalgam und Bereitung der optisch aktiven γ -Aminovaleriansäure 383, 363.

— und Freudenberg (Karl), Über die Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. V. 384, 225.

Francis (Francis) und Nierenstein (M.), Über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankalium auf Benzoyloxybenzoesäuren u. acylierte Oxybenzoyloxybenzoesäuren 382, 194.

Freudenberg (Karl) u. Fischer (Emil) vgl. b. Fischer und Freudenberg.

Freund (Martin) und Kupfer (Otto), Über isomere Bihydrocotarnine, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen 384, 1.

Fries (K.) und Vogt (W.), Zur Kenntnis des Thianthrens 381, 312.

— u. —, Über Chloride u. Bromide des Diphenylsulfids 381, 337.

Frohneberg (W.), Zincke (Th.) und Kempf (J.) vgl. b. Zincke, Frohneberg und Kempf.

G.

Gessner (L.), Ost (H.) u. Westhoff (F.) vgl. Ost, Westhoff u. Gessner.

Gottlob (Kurt) u. Harries (C.) vgl. b. Harries und Gottlob.

Groh (Reinhart) und Fischer (Emil) vgl. b. Fischer u. Groh.

Grohmann (Oskar), Über die Oxydation von 3- u. 7-Methylharnsäure bei Gegenwart von Ammoniak 382, 62.

H.

Ham (W.) u. Bamberger (Eug.) vgl. b. Bamberger u. Ham.

Hantzsch (A.), Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz 384, 135.

Harries (C.), Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und ü. einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten 383, 157 (s. a. 385, 116).

— und Gottlob (Kurt), Über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte 383, 228 (s. a. 384, 352).

Helferich (Burekhardt) u. Fischer (Emil) vgl. b. Fischer u. Helferich.

K.

Kappelmeier (Paul) und Wieland (Heinrich) vgl. b. Wieland u. Kappelmeier.

Kempf (J.), Zincke (Th.) und Frohneberg (W.) vgl. bei Zincke, Frohneberg und Kempf.

Klinger (H.), Über Synthesen durch Sonnenlicht 382, 211.

Knöffler (Gg.) u. Pschorr (R.) vgl. b. Pschorr u. Knöffler.

Kon (N.) und Staudinger (H.) vgl. b. Staudinger u. Kon.

Kupfer (Otto) u. Freund (Martin) vgl. b. Freund u. Kupfer.

L.

Lipp (Peter), Über Isocamphan 382, 265.

Lockemann (Karl), Pauly (H.) und Schübel (Konrad) vgl. b. Pauly, Schübel u. Lockemann.

M.

Marschall (Oswald) und Rabe (Paul) vgl. b. Rabe u. Marschall.

Milarch (Ernst) u. Rabe (Paul) vgl. b. Rabe u. Milarch.

N.

Nierenstein (M.) und Francis (Francis) vgl. b. Francis und Nierenstein.

O.

Obermiller (Julius), Die Phenolm-sulfonsäure u. ihre Isolierung, sowie ihr Nichtentstehen aus Phenol und Schwefelsäure 381, 114.

Ochsner (Paul) und Ullmann (Fritz) vgl. b. Ullmann und Ochsner.

Ost (H.), Westhoff (F.) u. Gessner (L.), Zellstoffviscose und Stärkeviscose 383, 340 (s. a. 384, 351).

P.

Pauly (Hermann), Untersuchungen über die Natur der Phenolaldehyde.

I. Pauly (H.) u. Frh. v. Buttlar (Richard), Die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in den Phenolaldehyden 383, 230.

II. —, Schübel (Konrad) und Lockemann (Karl), Über die Reaktionsfähigkeit der Phenolgruppen in den Phenolaldehyden 383, 288.

Pfeiffer (P.), Beitrag zur Theorie der Halochromieerscheinungen II. 383, 92.

Piccard (Jean), Das colorimetrische Verdünnungsgesetz und seine Anwendung auf Triphenylmethyl 381, 347.

—, Die einfachsten chinoiden Farbstoffe 381, 351.

— und Baeyer (Adolf) vgl. b. Baeyer u. Piccard.

Pschorr (R.) u. Knöffler (Gg.), Über die Konstitution des Morphothebains II. Synthese des durch Abbau von Morphothebain erhaltenen Tetramethoxyphenanthrens 382, 50.

R.

Rabe (Paul) u. Marschall (Oswald), Fluorescenzerscheinungen bei Chinaalkaloiden [XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis d. Chinaalkaloide.] 382, 360.

— und Milarch (Ernst), Über die Spaltung des Isonitrosochinotoxins. [XIV. Mitteilung: Zur Kenntnis d. Chinaalkaloide.] 382, 365.

Roseeu (A.) und Wieland (H.) vgl. b. Wieland u. Roseeu.

Rothlauf (Leo) und Einhorn (Alfred) vgl. b. Einhorn und Rothlauf.

S.

Scheibler (Hellmuth) u. Fischer (Emil) vgl. b. Fischer und Scheibler.

Schübel (Konrad), Pauly (H.) und Lockemann (Karl) vgl. b. Pauly, Schübel u. Lockemann.

Semper (Leopold), Die Konstitution des Auramins 381, 234.

Stark (O.), Beziehungen zwischen Perbromiden und Bromsubstitutionsverbindungen, beobachtet am Acetylacetonharnstoff und seinem Tautomeren 381, 143.

Staudinger (H.) und Kon (N.), Zur Kenntnis der Ketene. [Fünfte Abhandlung.] Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls 384, 38.

Süsser (Arthur) und Wieland (Heinrich) vgl. b. Wieland u. Süsser.

U.

Ullmann (Fritz), Untersuchungen in der Anthrachinonreihe 381, 1.

IV. Ullmann (Fritz) u. Ochsenner (Paul), Über Anthrachinon-2,1-acridon und Anthrachinondiacridon 1.

V. — u. Billig (Gerhard), Über Dichloranthrachinone 11.

Utzinger (Max) u. Willstätter (Richard) vgl. b. Willstätter u. Utzinger.

V.

Vogt (W.) und Fries (K.) vgl. b. Fries u. Vogt.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CV.] 381, 51.

—, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CVI.] 381, 95.

—, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CVII.] 384, 193.

Westhoff (F.), Ost (H.) u. Gessner (L.) vgl. b. Ost, Westhoff u. Gessner.

Wieland (Heinrich), Tetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan. [IX. Abhandlung über aromatische Hydrazine.] 381, 200.

— und Süsser (Arthur), Über Tetra-biphenylhydrazin. [X. Mitteilung über aromatische Hydrazine.] 381, 217.

— und Roseen (A.), Über die Festigkeit der Stickstoffbindung in den Ketazinen 381, 229.

— und Kappelmeier (Paul), Untersuchungen über das Morphin (I) 382, 306.

Willstätter (Richard), Untersuchungen über Chlorophyll.

XVI. Willstätter (Richard) und Utzinger (Max), Über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls 382, 129.

Wislicenus (Wilh.) u. v. Wrangell (Margarita), Über den Formylglutaconsäureester u. seine Isomerieverhältnisse 381, 367.

v. Wrangell (Margarita) und Wislicenus (Wilhelm) vgl. b. Wislicenus u. v. Wrangell.

Z.

Zincke (Th.), Üb. die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide u. Pseudochloride. [Fünfundzwanzigste Mitteilung.] Über ein schwefelhaltiges Pseudobromid des p-Kresols und dessen Umwandlungen; von Zincke (Th.), Frohneberg (W.) u. Kempf (J.) 381, 28.

